

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1932-1933. — N° 157.

RECHERCHES
SUR LA
PRÉSENCE DU CUIVRE
DANS LES
EAUX MINÉRALES

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN MÉDECINE

présentée et soutenue publiquement le Mercredi 10 Mai 1933

FAR

Jean GOLSE

Pharmacien supérieur,
Docteur ès-Sciences physiques,

Agrégé de Pharmacie
et Histoire naturelle,

Professeur sans chaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux,

Pharmacien des Hôpitaux.

Né à CHATEAUROUX (Indre), le 25 janvier 1886.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CREYX, professeur.....	Président.
		CARLES, professeur	Juges.
		LABAT, professeur	
		AUBERTIN, agrégé	

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1932-1933. — N^o 157.

RECHERCHES
SUR LA
PRÉSENCE DU CUIVRE
DANS LES
EAUX MINÉRALES

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN MÉDECINE

présentée et soutenue publiquement le Mercredi 10 Mai 1933

FAR

Jean GOLSE

Pharmacien supérieur,
Docteur ès Sciences physiques,

Agrégé de Pharmacie
et Histoire naturelle,

Professeur sans chaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux,

Pharmacien des Hôpitaux.

Né à CHATEAUROUX (Indre), le 25 janvier 1886.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CREYX, professeur.....	Président.
		CARLES, professeur	Juges.
		LABAT, professeur	
		AUBERTIN, agrégé	

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS..... Doyen.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. POUSSON, MOURE, W. DUBREUILH, RIVIÈRE, BARTHE,
DENIGÈS, AUCHÉ, SELLIER.

PROFESSEURS

MM.		MM.	
Clinique médicale.....	MAURIAC.	Zoologie et parasitologie.....	MANDOUL.
id.....	CASSAET.	Médecine expérimentale.....	DUPÉRIÉ.
Clinique chirurgicale.....	CHAVANNAZ.	Clinique ophtalmologique.....	TEULIÈRES.
id.....	BÉGOUIN.	Clinique chirurg. infantile et orthopédie..	ROCHER.
Pathologie et thérapeutiques générales...	CARLES.	Clinique gynécologique.....	GUYOT.
Clinique d'accouchements.....	ANDÉRODIAS.	Clinique méd. des maladies des enfants..	CRUCHET.
Anatomie pathol. et microscopie clinique.	SABRAZÈS.	Chimie biologique et médicale.....	DELAUNAY.
Anatomie.....	VILLEMIN.	Physique médicale et pharmaceutique....	SIGALAS.
Anatomie générale et histologie.....	G. DUBREUIL.	Médec. coloniale et clin. des mal. exotiques.	BONNIN.
Physiologie.....	PACHON.	Clinique des malad. cutanées et syphilitiques	PETGES.
Hygiène.....	LEURET.	Clinique des maladies des voies urinaires.	DUVERGEY.
Médecine légale et déontologie.....	LANDE.	Clinique des malad. nerveuses et mentales.	ABADIE.
Electroradiologie et clin. d'électricité médic.	RÉCHOU.	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	PORTMANN.
Chimie.....	CHELLE.	Toxicologie et hygiène appliquée.....	LABAT.
Botanique et matière médicale.....	BEILLE.	Hydrologie thérapeutique et climatologie..	CREYX.
Pharmacie.....	DUPOUY.	Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.

MM. MICHELEAU (Médecine générale). MURATET (Anatomie pathologique). GOLSE (Pharmacie).
LACOSTE (Histologie). PÉRY (Obstétrique). PERRENS (Maladies mentales).

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM.		MM.	
Anatomie.....	DUBECQ.	Chirurgie générale.....	PAPIN.
id.....	DUFOUR.	id.....	JEANNENEY.
Physiologie.....	FABRE.	id.....	CHARRIER.
Parasitologie et sciences naturelles.....	R. SIGALAS.	id.....	LOUBAT.
Médecine générale.....	N.	Obstétrique.....	RIVIÈRE.
id.....	AUBERTIN.	Ophtalmologie.....	BEAUVIEUX.
id.....	DAMADE.	Dermatologie et syphiligraphie.....	JOULIA.
id.....	PIÉCHAUD.	Chimie générale pharmaceut. et toxicologie.	VITTE.
id.....	DELMAS-MARSALET.		

COURS COMPLÉMENTAIRES :

MM.		MM.	
Médecine opératoire.....	PAPIN.	Puériculture.....	FAUGÈRE.
Physiologie.....	FABRE.	Démonstrations et préparations pharmac..	GOLSE.
Accouchements.....	PÉRY.	Zoologie et parasitologie.....	R. SIGALAS.
Ophtalmologie.....			MM. CABANNES.
Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes.			N.
Cours complémentaire annexe. — Prothèse et rééducation professionnelle.....			GOURDON.
id.....	Clinique dentaire.....		DELGUEL.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.



A MON PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CREYX

*Professeur d'Hydrologie et Climatologie thérapeutiques
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux,
Médecin des Hôpitaux,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Croix de guerre,
Officier de l'Instruction publique.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548415_0083

RECHERCHES
SUR LA
PRÉSENCE DU CUIVRE
DANS LES
EAUX MINÉRALES

INTRODUCTION

La présence dans les organismes vivants, dans le sol et les diverses formations géologiques, dans les eaux naturelles, de beaucoup de métaux qui s'y rencontrent à l'état de traces, a été longtemps discutée ou jugée accidentelle, et il a fallu un très grand nombre d'analyses pour faire admettre que des corps auxquels on contestait toute utilité biologique puissent entrer, même en proportion infime, dans la matière vivante ainsi que dans les milieux d'où elle tire les matériaux de sa constitution.

Actuellement, à côté des quelques éléments fondamentaux que renferment toutes les substances organisées et toutes les eaux naturelles, on reconnaît définitivement, grâce au perfectionnement des méthodes analytiques, l'existence d'une grande variété d'éléments qu'on pourrait qualifier de secondaires, si l'on s'en tenait à leur importance quantitative.

En dehors de l'oxygène et de l'hydrogène, 35 éléments décelés dans les eaux minérales figurent dans un tableau dressé par JACQUOT et WILLM [60] en 1894, les uns *fondamentaux* : azote, chlore,

soufre, carbone, silicium, calcium, magnésium, sodium, potassium et fer; puis, les éléments suivants, *assez fréquents, mais peu abondants* : brome, iode, fluor, bore, phosphore, arsenic, strontium, manganèse, lithium, rubidium et cuivre; enfin, *ne se rencontrant que rarement* : aluminium, baryum, nickel, cobalt, glucinium, zinc, cadmium et césium. Sont également cités l'argent, l'antimoine, le plomb, le bismuth, l'étain et le mercure, mais d'une manière dubitative. Cependant, la présence des quatre premiers a été mentionnée avec celle du titane dans diverses sources d'Allemagne [28]; quant à l'étain, il est, après le plomb, le plus fréquent des métaux secondaires décelés par J. BARDET [4] dans les eaux minérales. Il faut encore ajouter le sélénium, signalé par TABOURY à La Roche-Posay [79]; enfin, le chrome, le thallium, le molybdène, le tungstène, le vanadium, l'or, le germanium et le gallium, trouvés par BARDET dans différentes sources.

Des 85 éléments aujourd'hui connus, il y en a donc 45 dont la présence a été constatée dans les eaux minérales, sans compter les gaz rares, qu'on a découvert dans les dégagements spontanés de toutes les sources.

Un double intérêt s'attache à l'étude de cette minéralisation secondaire, tant au point de vue de ses conséquences géochimiques qu'à celui des déductions biochimiques et thérapeutiques qu'elle entraîne. On sait, en effet, que beaucoup des éléments contenus à dose minime dans les eaux minérales sont des constituants normaux de tous les organismes vivants et paraissent y assurer, en vertu des propriétés pharmacodynamiques spéciales à chacun d'eux, des fonctions physiologiques nécessaires, sinon indispensables. D'autre part, ce que l'on sait des influences catalytiques exercées par certains métaux (manganèse, fer, cuivre...), même à l'état de traces, sur diverses réactions chimiques et biologiques, conduit à rapporter à des actions du même ordre, leur participation à l'activité des eaux minérales.

D'ailleurs, l'abondance relative d'un élément secondaire dans certaines eaux minérales, semble jusqu'ici la seule cause à laquelle il soit plausible d'attribuer leur spécialisation à l'égard d'affections qui en sont tributaires.

En particulier, quelques rares sources, dont on reconnaît l'action élective contre les maladies de la peau et des muqueuses, se différencient, d'après les analyses qui en ont été données, par la pré-

sence dans leur minéralisation de doses exceptionnelles de cuivre, puisqu'on a pu les évaluer, alors que ce métal, dans presque toutes les eaux où il a été décelé, n'apparaît qu'à l'état de traces inappréciables.

L'étude antérieure de quelques méthodes microchimiques en vue de la détermination du cuivre m'a conduit à envisager la question de sa diffusion dans les eaux minérales et à rechercher si leurs propriétés curatives sont en rapport avec leur concentration en cet élément.

Le cuivre n'a d'abord été trouvé qu'accidentellement dans un très petit nombre de sources.

Frédéric HOFMANN [59], en 1708, le découvrit dans les eaux de Neusohl (Hongrie); il est le premier qui ait constaté sa présence dans une eau minérale.

BERZELIUS [12] trouve, en 1839, des traces de cuivre et d'étain dans les eaux de Saidschütz (Bohème).

En 1846, WALCHNER [80], ayant constaté la présence de cuivre et d'arsenic dans tous les minerais de fer, recherche et décèle ces éléments dans les dépôts des sources ferrugineuses de la Forêt Noire et de plusieurs stations allemandes.

Ces résultats sont l'origine de diverses recherches effectuées pour retrouver les mêmes éléments dans les sources ferrugineuses.

Une analyse faite par FLANDIN [37], en 1846, sur une eau ferrugineuse de Passy, ne montre la présence ni de cuivre ni d'arsenic.

CHATIN [24], la même année, décèle ces éléments dans les dépôts ocracés des sources de Passy et d'une eau ferrugineuse du parc de Versailles.

En 1847, CHEVALLIER et SCHAEFÈLE [27] constatent la présence de traces de cuivre et d'arsenic dans les dépôts recueillis à la source dite « Fontaine-d'en-bas », à Bussang.

En 1848, CHEVALLIER et GOBLEY [26] trouvent les mêmes éléments dans les dépôts des eaux de Forges (Seine-Inférieure), d'Hermonville (Marne) et dans les eaux de Candé (Vienne), de Bourbonnelles-Bains, etc.

FILHOL [31], en 1848, décèle dans le dépôt d'une source ferrugineuse située à proximité de Foix des traces de cuivre et de manganèse, avec une notable quantité d'arsenic; il trouve également du cuivre dans le dépôt d'une source des environs de Toulouse.

La même année, FILHOL et PINAUD [36] mentionnent des traces de cuivre dans l'eau minérale d'Aulus.

En 1860, le cuivre est trouvé et dosé dans l'eau de Balaruc par BECHAMP [6], qui indique une teneur en oxyde de cuivre atteignant 0 mg. 4 par litre. Il en signale seulement des traces dans l'eau de Bourbonne.

En 1863, FILHOL [32, 33] dose 0 mg. 15 d'oxyde de cuivre dans l'eau de la source des Arceaux, à Saint-Christau.

Dans celle de la source Bourges, à Lamalou-le-Centre, MOITESSIER, en 1865, ne décèle que des traces de cuivre, mais trouve 0,05 p. 100 d'oxyde de cuivre dans les dépôts de la même source [70].

En 1866, BECHAMP [7] mentionne la présence de 0 mg. 03 de cuivre par litre dans l'eau de la source Dulimbert, à Vergèze, et de traces seulement dans celle de la source Thérèse, aux Fumades [8].

Des analyses faites par GARRIGOU sur plusieurs centaines de litres d'eau lui font trouver des traces de cuivre, en 1870, à la source du Rocher, de Saint-Nectaire [40]; à la Source-Vieille, des Eaux-Bonnes, en 1876 [41]; il en signale, la même année, à Capvern, aux sources Hount-Caoute et du Bouridé [42]; enfin, en 1878, il en trouve à La Bourboule, dans l'eau de la source Perrière [43], à Cambo [44] et à Luchon [45].

En 1879, BECHAMP [9] caractérise des traces de cuivre dans l'eau d'une source ferrugineuse de Lamalou-le-Centre.

WILLM [60], en 1880-1881, fait les analyses des eaux de Luxeuil; il trouve du cuivre dans le dépôt de l'une des sources.

GARRIGOU [46] le décèle, ainsi que l'argent, dans l'eau de la source des Trois-Césars, à Aulus, en 1881; l'année suivante, dans celle de la source du Rocher, à Cauterets [50].

En 1882, WILLM [60] constate, comme FILHOL, la présence d'une quantité notable de cuivre dans l'eau de la source des Arceaux, à Saint-Christau; un dosage lui donne 0 mg. 3 de carbonate de cuivre par litre.

L'année suivante, il le trouve également au Boulou [60]; à la source dite du Boulou, il dose 0 mg. 26 de carbonate de cuivre par litre; dans l'eau de la source Clémentine, il n'en décèle que des traces.

En 1883, FILHOL [34] caractérise des traces de cuivre dans l'eau de la source la plus chaude de l'Etablissement des Baignots, à Dax; dans les boues de cette station, il trouve 0,028 p. 100 de sulfure de cuivre.

GARRIGOU [47] indique également la présence du cuivre dans l'eau de la source Nèhe, à Dax.

En 1886-1887, WILLM [60] le décèle dans les sources de Luchon.

FILHOL [35], en 1888, dans une étude sur les eaux minérales des Pyrénées, signale du cuivre dans les eaux de Bagnères-de-Bigorre, de Luchon, de Labassère, où il en a trouvé des traces, et dans celles de Saint-Christau; une nouvelle analyse lui donne pour la source des Arceaux, 0 mg. 34 de sulfate de cuivre par litre.

En 1898, FRENKEL [38] dose à son tour le cuivre à Saint-Christau; il trouve 0 mg. 5 de sulfate de cuivre par litre dans l'eau de la source du Prieuré.

En 1900, CARLES [14] caractérise le cuivre dans les dépôts des sources de Nérís, dans les conferves qui se développent dans les eaux de cette station, puis dans les eaux elles-mêmes. Il le trouve encore, en 1902, dans le dépôt de la source Pilhes, à Ax-les-Thermes [15]; enfin, en 1903 dans des échantillons de *barégines* provenant de diverses sources sulfurées des stations de Luchon, Ax-les-Thermes, Cauterets.

MASSOL [68], en 1909, trouve le cuivre parmi les métaux contenus dans les eaux d'Uriage.

LAUBY et GARRIGOU [63], en 1910, le signalent dans l'eau de La Chaldette (Lozère).

Dans un travail d'ensemble consacré à la recherche spectrographique des éléments contenus en minimes proportions dans les eaux minérales, J. BARDET [4], en 1914, constate la présence du cuivre dans 21 sources, sur 48 examinées.

La dernière analyse d'eau minérale due à GARRIGOU est celle de l'eau de Beaucens (Haute-Garonne), publiée en 1915 [49]; la présence du cuivre y est signalée.

Diverses recherches entreprises par CARPENTIER, de 1925 à 1928, tendent à prouver la présence de cuivre, parfois en quantité relativement notable, dans diverses eaux minérales (Saint-Nectaire, Couzan, Montmirail, Châtel-Guyon, Badoit, Evian, Vichy, Vals, etc.) [18 à 23].

Les analyses détaillées faites à l'Institut d'hydrologie et de climatologie sur les eaux de plusieurs sources de Vichy, en 1925 [73]; de Cauterets [74] en 1927; sur celles d'Allevard, d'Uriage, de Salins-Moutiers [75], en 1930, comportent la caractérisation spectrographique d'un certain nombre d'éléments métalliques, parmi

lesquels le cuivre est toujours signalé, mais seulement en quantités indosables.

Mlle CALASSOU [13], en 1928, envisageant l'application de diverses réactions du cuivre à sa recherche, dans les eaux minérales, confirme sa présence dans plusieurs sources où elle avait été déjà reconnue; elle le signale également à Carmaux (Tarn) et à Lourdes

Le cuivre apparaît, ainsi qu'on le voit d'après cette documentation, comme un élément assez répandu dans les eaux minérales.

On a cependant contesté pendant longtemps la plupart des analyses qui avaient révélé sa présence.

Elie DE BEAUMONT, dans son mémoire sur les émanations volcaniques et métallifères, paru en 1846-1847, ne le signale qu'avec beaucoup de réserve parmi les éléments des eaux minérales [5]. Il est vrai qu'à cette époque, les observations étaient trop peu nombreuses pour permettre d'exclure l'hypothèse d'une origine accidentelle.

Mais on rencontre la même circonspection dans des ouvrages beaucoup plus récents. Ainsi, le cuivre n'est mentionné qu'exceptionnellement dans des analyses consacrées à des eaux où sa présence avait été antérieurement reconnue. A. d'ASSIER a énuméré dans un tableau comparatif [2] les éléments trouvés jusqu'en 1876, par SCHMIDT dans les eaux minérales du Caucase, par BUNSEN dans celles d'Allemagne, et par GARRIGOU dans celles des Pyrénées. On voit le cuivre inscrit dans les trois listes, alors qu'il ne figure pas dans les résultats officiels publiés, jusqu'à la même année, par l'Académie de médecine.

Presque toutes les analyses affirmant la présence du cuivre dans les eaux minérales ont d'ailleurs été vivement critiquées. La découverte de traces de ce métal est attribuée, dans la majorité des cas, soit à une cause accidentelle (robinets en cuivre), voire même à des erreurs analytiques. Elle n'est, au contraire, qu'assez rarement confirmée.

Ainsi, bien que JACQUOT et WILLM rangent le cuivre parmi les *éléments assez fréquents, mais peu abondants*, qui se rencontrent dans les eaux minérales, ils ne le mentionnent, à vrai dire, qu'exceptionnellement, dans la foule des documents qu'ils ont rassemblés, concernant les sources françaises, puisqu'ils ne le signalent que dans les eaux de 9 stations thermales [60].

La spectographie, nettement supérieure aux méthodes chimiques pour l'identification de tous les éléments contenus dans les eaux minérales, a fourni la preuve que le cuivre, comme bien d'autres métaux, y est beaucoup plus commun qu'on ne l'avait supposé. Toutefois, les spectrogrammes n'en ont révélé, dans la plupart des cas, que des traces indosables et difficilement accessibles aux modes d'investigation chimique. Notons encore que les eaux dans lesquelles le cuivre échappe à cette méthode sont en majorité, puisque sur 48 sources examinées par BARDET, il n'a été décelé que dans 21.

Cependant, si l'on observe que la dissémination de ce métal a été reconnue dans tous les terrains et dans la plupart des roches, son passage dans la généralité des eaux naturelles paraît infiniment vraisemblable. En particulier, on doit le compter parmi les impuretés métalliques que renferment toutes les roches calcifères et même les calcaires les plus purs. KLATT et LENARD [62] ont, en effet, obtenu des sulfures de calcium à phosphorescence verdâtre à partir de chaux isolée des minéraux les plus divers, et GÜNTZ [58] a prouvé que le cuivre est le métal phosphorogène indispensable à la production de la fluorescence verte. Il est donc très probable que toutes les eaux, qu'elles soient d'origine superficielle ou qu'elles proviennent des profondeurs de l'écorce terrestre, se chargent de traces de cuivre en même temps que des sels de calcium, toujours contenus en plus ou moins grande quantité dans leur minéralisation.

MAQUENNE et DEMOUSSY [67] l'ont trouvé et évalué dans l'eau de la Seine, à la concentration de 0 mg. 012 par litre, et dans une eau de source qui en contiendrait 0 mg. 006.

Les recherches que j'ai effectuées sur des eaux douces prises à des sources d'origines géographiques et géologiques différentes, et dans des conditions garantissant tout risque d'introduction accidentelle de cuivre, ont montré que la présence de ce métal y était constante, et pouvait être, en moyenne, évaluée à 0 mg. 002.2 par litre [57].

J'ai entrepris, pour les eaux minérales, une étude identique, m'adressant à des sources choisies parmi les différents types de minéralisation. Il était important de vérifier si les conclusions for-

mulées pour les eaux douces pouvaient être généralisées aux eaux de toutes les sources, et de rechercher dans quelle mesure des eaux d'origines différentes se distinguent par leur concentration en cuivre. Une grande part de l'intérêt de ce travail tient encore à la portée des indications qu'il est susceptible de fournir, au point de vue de la thérapeutique hydrominérale (1).

(1) Il m'est très agréable d'exprimer mes biens sincères remerciements aux directeurs des stations thermales qui m'ont fourni les matériaux nécessaires pour ce travail, et à toutes les personnes qui, lorsque je n'ai pu procéder moi-même aux prélèvements, ont mis la plus grande complaisance à en assurer l'exécution : Mme BLANQUET, professeur à l'Ecole de médecine et directeur du Laboratoire d'hydrologie de Clermont-Ferrand; M. le Professeur agrégé DELMAS-MARSALET; M. le pharmacien-commandant MASSY; M. le Docteur GIRARD, assistant à la Faculté de médecine; M. le Docteur LESCOEUR, directeur du Laboratoire de recherches de la Compagnie fermière de Vichy; MM. GANNE et DEMENIER, pharmaciens, et M. MARZAT, préparateur à la Faculté de médecine.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE EMPLOYEE POUR LA DETERMINATION DU CUIVRE DANS LES EAUX MINERALES

La recherche d'éléments autres que le cuivre n'impose généralement pas de précautions spéciales. Elle peut s'effectuer le plus souvent sur de l'eau prélevée au robinet de la buvette ou par l'intermédiaire du matériel d'embouteillage. Les analyses faites en vue de la détermination du cuivre ne doivent porter, au contraire, que sur des échantillons recueillis en dehors de tout risque de contamination par ce métal. Or, il est bien rare de ne pas le rencontrer dans l'aménagement des sources.

La possibilité de procéder à un prélèvement idéal, pour la recherche du cuivre naturellement contenu dans les eaux minérales, est conditionnée par la position du griffon et par les procédés adoptés pour le captage. Cette seule considération doit servir de guide dans le choix des sources. C'est pourquoi, j'en ai laissé de côté un grand nombre, même parmi les plus importantes, ne m'arrêtant qu'à des eaux dont le prélèvement pouvait comporter toutes garanties contre des apports de cuivre extérieurs.

Les échantillons destinés à l'analyse ont été pris, soit à l'émergence, toutes les fois que la fissure hydrothermale était accessible, soit dans des vasques ou des bassins ne comportant aucune partie en cuivre et recevant l'eau du griffon par une canalisation faite d'un autre métal ou par une conduite en poterie. Pour le remplissage, la veine liquide a été reçue directement dans les bouteilles ou bonbonnes, ou bien ces récipients ont été immergés dans l'eau; souvent, on a procédé par siphonage, à l'aide de tubes en verre ou en caoutchouc.

Les causes d'introduction accidentelle de traces de cuivre peu-

vent être encore imputées aux réactifs et au matériel de laboratoire que nécessitent les techniques analytiques :

Ce métal est très difficile à éliminer complètement de la plupart des réactifs. L'eau distillée, qu'on prépare habituellement dans des alambics en cuivre, en renferme des doses atteignant un demi et même 1 milligramme. On le trouve aux mêmes concentrations dans les solutions fournies comme réactifs aux laboratoires : acide chlorhydrique, ammoniacque, etc. En outre, l'eau distillée laisse des traces de cuivre à toutes les substances qui s'obtiennent cristallisées à partir de leurs solutions aqueuses.

Les bains-marie et les appareils de chauffage ordinairement utilisés : becs de Bunsen, rampes à gaz, interviennent également comme sources de contamination. Du cuivre est enlevé par la flamme, non seulement sous forme de particules solides, mais aussi de produits volatils. Parmi ceux-ci, il faut distinguer, en dehors des vapeurs salines telles que celles de chlorure de cuivre, un composé très instable, le cuivre-carbonyle, dont la formation a été démontrée par G. BERTRAND. En se dissociant au contact des parois des récipients, il leur laisse un dépôt de cuivre métallique et joue ainsi un rôle indiscutable dans le transport du métal, des appareils aux produits d'analyse [10].

L'atmosphère des laboratoires contient des vapeurs et des poussières provenant du chauffage des appareils en cuivre; il faut y ajouter les poussières constituées par des particules terreuses et des cendres végétales, dans lesquelles la présence du cuivre est constante.

On voit que pour préserver les produits traités des souillures cuivreuses, il est indispensable de réaliser minutieusement un ensemble de conditions, qu'on peut, sans exagération, comparer à celles qui relèvent de la technique bactériologique.

PURIFICATION DES RÉACTIFS. — *Eau distillée* : On ne peut se servir que d'eau distillée préparée à l'aide de ballons et de réfrigérants en verre. J'ai fait usage d'un appareil distillatoire entièrement construit en Pyrex et comportant entre le ballon et le réfrigérant un tube déflégmateur qui empêche l'entraînement du liquide non distillé.

Acides minéraux : L'acide chlorhydrique, aisément purifiable par volatilisation, a été employé, de préférence, pour toutes les

opérations qui nécessitent l'introduction de quantités importantes d'un acide minéral.

L'acide concentré exempt de cuivre a été préparé à partir de l'acide pur commercial, par déplacement du gaz chlorhydrique à l'aide d'acide sulfurique concentré; le gaz est condensé à saturation dans de l'eau distillée exempte de cuivre.

On peut se contenter dans la plupart des cas d'une solution moins riche en acide chlorhydrique, facile à obtenir en grande quantité par distillation : par addition d'eau, on abaisse à 20 p. 100 en poids la concentration de l'acide pur du commerce, et on distille dans un appareil en Pyrex. Le produit distillé possède la même teneur en acide chlorhydrique.

L'acide azotique chimiquement pur a été également rectifié, par redistillation, sur de l'azotate de sodium.

Réactifs cristallisés : Pour la purification des sels dont les solutions sont employées comme réactifs, on procède par recristallisations successives. Toutefois, en se servant de sels chimiquement purs du commerce, qui d'ailleurs ne sont utilisés qu'en très petites quantités, on peut éviter cette purification, à condition d'introduire dans des essais témoins, effectués comparativement avec les dosages, les mêmes quantités de ces réactifs.

INSTRUMENTS DE CHAUFFAGE. — J'ai conservé, même pour les incinérations, le chauffage au gaz, mais en faisant usage de brûleurs en fonte dans lesquels l'ajutage servant d'injecteur à gaz, généralement en laiton, avait été remplacé par une pièce identique en acier.

Les évaporations au bain-marie ont été effectuées avec un appareil en aluminium, muni de rondelles du même métal.

Enfin, pour isoler des poussières et des vapeurs cuivreuses les produits en expérience, un laboratoire dépourvu d'étuves et d'appareils de chauffage en cuivre a été spécialement affecté à leurs manipulations.

Les quantités d'eau nécessaires en vue du dosage du cuivre peuvent n'être que de quelques litres, si l'on s'adresse à un procédé colorimétrique. Pour un dosage volumétrique, elles sont en général de 50 à 100 litres.

Il ne faut pas perdre de vue que la valeur des résultats est compromise autant par les causes d'introduction de traces de cuivre que par celles qui sont de nature à occasionner des pertes. Aussi importe-t-il de limiter le nombre des réactifs et de *ne faire usage que de ceux dans lesquels les traces de cuivre ont pu être rigoureusement éliminées* (eau distillée, acides redistillés dans des appareils en Pyrex). On doit également restreindre le nombre des séparations analytiques et éviter le plus possible les opérations telles que la filtration, susceptibles d'entraîner des erreurs par perte.

1° Concentration des eaux et séparation du cuivre.

Comme mode de concentration, l'évaporation au bain-marie a l'inconvénient d'exiger un temps très long, pendant lequel l'eau reste exposée aux poussières. Il est préférable de recourir à l'ébullition dans des ballons en Pyrex. En réalisant celle-ci en milieu neutre ou très faiblement chlorhydrique, on évite la précipitation de la chaux et de la magnésie sous formes de carbonates, on a seulement, en fin d'opération, un dépôt constitué par un peu de silice et éventuellement du sulfate de calcium.

A. — EAUX FAIBLEMENT MINÉRALISÉES, SULFURÉES, BICARBONATÉES, ETC.

a) *Concentration.* — On évalue d'abord l'alcalinité de l'eau à traiter en se servant, comme indicateur, d'alizarine-sulfonate de sodium, dont le virage n'est pas influencé par l'acide carbonique des carbonates alcalins et alcalino-terreux. On ajoute 1 goutte de solution aqueuse à 1 p. 100 de cette substance à 1 litre d'eau et on mesure la quantité d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 nécessaire pour faire passer la teinte du rose au jaune paille.

L'eau, neutralisée au moyen d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, est évaporée dans un ballon en Pyrex de 5 litres et réduite à 2 litres environ. On est obligé, pour éviter la surchauffe des parois du récipient, de terminer l'opération dans un ballon de 1 litre. On y introduit peu à peu le liquide déjà concentré ainsi que les produits de lavage du premier ballon à l'eau distillée. Le volume de liquide est réduit par évaporation à 250 cm³ environ.

Il importe de ne pas négliger la portion de cuivre qui pourrait

avoir été entraînée dans les précipités formés au sein des eaux minérales lorsqu'elles ont été embouteillées :

Le plus souvent, il reste sur les parois des récipients un dépôt carbonaté renfermant une plus ou moins grande quantité d'oxyde de fer, avec, éventuellement, du cuivre à l'état d'hydrocarbonate. Pour le dissoudre, il suffit d'un contact avec de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 étendu d'eau distillée.

Dans les eaux sulfurées, c'est sous forme de sulfure que le cuivre risque de s'être déposé. Le meilleur procédé pour assurer sa dissolution consiste dans l'emploi d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 et d'acide azotique; ce mélange est préalablement chauffé au bain-marie vers 60° environ.

Qu'il s'agisse de la solution chlorhydrique obtenue à partir d'un dépôt carbonaté ou du produit résultant de l'action de l'eau régale sur un précipité sulfuré, la liqueur acide, au lieu d'être mélangée avec le produit de concentration de l'eau minérale, ce qui aurait pour conséquence d'y introduire une acidité exagérée qu'il faudrait ensuite éliminer, est concentrée à part dans une capsule en Pyrex et réduite, au bain-marie, à un faible volume. La capsule est alors mise de côté en vue d'un traitement ultérieur.

Aux 250 cm³ de liquide qui restent après évaporation de l'eau minérale, on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100. Après quelques minutes d'ébullition, on mélange avec un volume d'eau distillée sensiblement égal à celui du liquide et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. On a alors un dépôt floconneux de silice surmonté d'un liquide clair contenant encore de la silice, mais on ne cherche pas à séparer celle-ci; la plus grande partie du liquide est décantée par siphonage dans un ballon jaugé de 1 litre et mise de côté.

Le précipité de silice et le liquide non décanté sont mélangés par agitation.

On les transvase dans la capsule qui a reçu la solution acide du précipité abandonné par l'eau minérale dans les récipients qui la contenaient; pour entraîner la totalité, on fait plusieurs lavages à l'eau distillée bouillante additionnée de son volume d'acide chlorhydrique à 20 p. 100; on ajoute quelques centimètres cubes d'acide azotique concentré (1) et on évapore à siccité au bain-marie. Le

(1) L'acide azotique est ajouté dans le but de dissoudre le cuivre qui peut être combiné à certaines matières organiques insolubles, ou du sulfure de

résidu est traité par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 p. 100; on évapore de nouveau. On reprend encore par 5 cm³ d'acide chlorhydrique et on laisse en contact pendant quelques minutes au bain-marie.

Le contenu de la capsule est alors délayé dans de l'eau distillée et entraîné dans le ballon contenant le liquide séparé une première fois du précipité de silice. On lave à fond la capsule à l'eau distillée et on fait passer les liquides de lavages dans le ballon. Enfin, on complète à 1 litre, on agite et on laisse le mélange au repos.

La silice se dépose en un précipité beaucoup moins volumineux que lorsqu'elle avait été simplement insolubilisée à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique étendu. Au bout de vingt-quatre heures, il est possible de séparer par siphonage la presque totalité du liquide clair. On le recueille dans un ballon de 1 l. 1/2.

On mesure le volume resté dans le ballon précédent, soit v cm³. En le retranchant de 1 litre, on a le volume de liquide prélevé. On peut admettre sans erreur appréciable qu'il correspond à la fraction $\frac{1000 - v}{1000}$ du volume d'eau sur lequel porte l'analyse.

On calcule donc à partir de cette fraction le nombre de litres d'eau auquel correspond le liquide décanté, et dans lequel doit être effectuée la séparation du cuivre, puis son dosage.

b) *Séparation du cuivre.* — Le liquide est introduit dans un ballon de 1 l. 1/2 à 2 litres et additionné de 5 cm³ d'une solution aqueuse de chlorure de mercure-II à 13 g. 55 par litre (50 mg. de mercure). On fait bouillir et l'on verse peu à peu 5 cm³ de solution au 1/10 de thiosulfate de sodium. Il se forme du sulfure de mercure qui entraîne la séparation simultanée du cuivre sous forme de sulfure de cuivre-I. On continue à chauffer pour favoriser le dépôt des sulfures de mercure et de cuivre. Ceux-ci sont d'ailleurs maintenus assez longtemps à l'état colloïdal par la silice restée dans le liquide. Il est nécessaire de prolonger l'ébullition en chauffant le ballon avec une petite flamme; on remplace de temps à autre l'eau évaporée par de l'eau distillée bouillante. On éteint

cuivre pouvant avoir été insolubilisé au cours du traitement précédent. Dans les eaux sulfurées, le cuivre se trouve vraisemblablement dissous sous forme de sulfoels, résultant de la combinaison de sulfure de cuivre avec les sulfures alcalins. En milieu faiblement chlorhydrique ces sulfoels sont décomposés et abandonnent du sulfure de cuivre. On risque donc de perdre une partie de ce sulfure par entraînement dans le dépôt de silice.

seulement lorsque le précipité est aggloméré en grains qui se séparent nettement du liquide devenu clair. On bouche alors hermétiquement le ballon pour empêcher la rentrée de l'air et on laisse déposer.

Cette opération a entraîné la floculation d'un peu de silice, qui accompagne les sulfures dans le précipité; mais le liquide en retient encore une proportion suffisante pour rendre impossible la séparation du précipité sur filtre. Le mieux est de siphonner la presque totalité du liquide lorsqu'il est complètement clarifié. Le volume qui reste dans le ballon n'est plus que de quelques centimètres cubes. On le fait passer avec le précipité dans un verre de Bohême et on lave le ballon à l'eau distillée bouillante jusqu'à complet entraînement de son contenu.

Sur un petit filtre préalablement lavé à l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, on sépare le précipité; on lave ensuite celui-ci à l'eau distillée bouillante; enfin, le filtre est séché et incinéré dans un creuset de porcelaine.

Le résidu est constitué par un peu de silice, à laquelle le sulfure de cuivre se trouve mélangé.

On met ce résidu dans une capsule en Pyrex et on entraîne dans celle-ci les dernières parcelles restées dans le creuset par lavages à l'acide chlorhydrique à 20 p. 100. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré et on évapore à sec au bain-marie. Après reprise par l'acide chlorhydrique suivie d'une nouvelle évaporation à sec, on délaie le résidu dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 et on laisse la capsule pendant quelques instants sur le bain-marie.

Le dépôt est alors séparé sur un très petit filtre sans pli préalablement lavé à fond à l'acide chlorhydrique étendu. On recueille la solution chlorhydrique dans une petite capsule en Pyrex. Après lavages à l'eau distillée bouillante, l'ensemble des liquides filtrés est évaporé au bain-marie. On a un résidu contenant le cuivre à l'état de chlorure et qui se prête à la caractérisation ainsi qu'au dosage de ce métal.

B. — EAUX SULFATÉES CALCIQUES.

a) *Concentration.* — Il est pratiquement impossible de concentrer par ébullition les eaux sulfatées calcaïques en suivant la tech-

nique qui vient d'être décrite. Dès qu'on dépasse la saturation du sulfate de calcium, des cristaux de ce sel sont insolubilisés et provoquent des soubresauts qui empêchent de prolonger l'opération. La difficulté est plus grande encore si l'eau n'a pas été complètement neutralisée et conserve une légère alcalinité. Dans ce cas, les cristaux s'agglomèrent en amas très cohérents, qui incrustent les parois du ballon et opposent la plus grande résistance à toutes les tentatives faites pour les en détacher.

J'ai constaté qu'il suffit d'un excès même très faible d'acide chlorhydrique pour modifier la cristallisation. C'est toujours du gypse qui se sépare dès que la solution en est saturée, mais il reste en suspension dans le liquide sous forme de cristaux très légers se déposant lentement en amas floconneux, si l'on vient à cesser l'ébullition. A l'encontre des premiers, ces cristaux se dissolvent instantanément dans les dissolvants habituels du sulfate de calcium. Ainsi, ils disparaissent par addition d'eau ou seulement de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Le pouvoir dissolvant de l'acide chlorhydrique permet en outre de retarder la précipitation dans les eaux sulfatées calciques et de pousser notablement leur évaporation, même lorsque leur concentration en sulfate de calcium est voisine de la saturation.

La quantité de sulfate de calcium qu'il est possible de maintenir en solution dans un liquide ne contenant pas plus de 5 grammes par litre d'acide chlorhydrique est sensiblement de 6 g. 30 (1).

Ce chiffre permet de prévoir à quel volume peut être amenée

(1) Pour la déterminer, j'ai concentré à l'ébullition dans des ballons une solution aqueuse saturée de sulfate de calcium, additionnée de quantités variables d'acide chlorhydrique. L'évaporation a été poussée jusqu'à ce qu'il se soit séparé des cristaux en quantité suffisante pour que le dépôt reste insoluble à froid.

L'acide chlorhydrique et le sulfate de calcium ont été dosés dans le liquide refroidi et filtré.

Les résultats sont les suivants :

ClH concentré ajouté à 2 litres de solution saturée (en cm ³)	ClH dans le liquide conc. (en g. par litre)	SO ⁴ Ca, 2 H ² O dans le liquide conc. (en g. par litre)
—	—	—
1	0,703	3,905
1,5	1,807	4,130
2	3,920	5,310
2,5	6,020	7,503

Ce sont ces chiffres qui permettent d'évaluer à 6 g. 30 la quantité de sulfate de calcium contenue dans 1 litre de solution à 5 grammes par litre de ClH.

une eau sulfatée calcique si, pour ne pas entraîner lors de la précipitation une solubilité appréciable du sulfure de cuivre, on limite l'acidité à 5 grammes par litre. Par exemple, avec une eau contenant 1 g. 80 de sulfate de calcium par litre, les cristaux n'apparaissent que si le liquide a été réduit au-dessous d'une fraction $\frac{1,8}{6,3} = \frac{1}{3,5}$ de son volume initial.

On se trouve donc amené à faire la séparation du cuivre en solution encore très diluée, ce qui augmente incontestablement la petite fraction de ce métal pouvant rester dissoute sous forme de sulfure. Toutefois, cette erreur est faible par rapport à celle qu'on ne pourrait éviter si, en poussant plus loin l'évaporation, on avait à traiter un dépôt abondant de sulfate de calcium.

Voici comment il convient de procéder pour cette concentration :

Si la quantité de sulfate de calcium contenue dans 1 litre d'eau n'est pas connue, on titre d'abord les teneurs en acide sulfurique et en chaux, et on calcule la quantité q de sulfate de calcium qui résulte de leur combinaison. On évalue ensuite la fraction $\frac{q}{6,3}$ à laquelle doit être réduit le volume initial.

On commence par mesurer dans les ballons le volume auquel doit être amenée l'eau à évaporer et on marque d'un trait d'encre le niveau correspondant.

L'eau mise à bouillir est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, indépendamment de la quantité nécessaire pour la neutraliser. Au début, cet excès peut être fixé à 10 cm³ d'acide à 20 p. 100, mais, au cours de l'opération, il faut maintenir l'acidité à un taux suffisant pour empêcher la précipitation du sulfate de calcium. Dès que des cristaux apparaissent, on verse dans le ballon un nouvel excès de 10 cm³ d'acide chlorhydrique. On procède ainsi jusqu'à ce que le volume du liquide devienne inférieur à celui qu'indique le trait marqué. On arrête l'ébullition dès qu'apparaissent des cristaux de sulfate de calcium.

On ajoute alors de l'eau distillée en quantité suffisante pour dépasser légèrement le niveau marqué sur les parois du ballon.

Les eaux sulfatées calciques concentrées dans ces conditions

n'abandonnent généralement aucun dépôt et on peut les traiter directement en vue de la précipitation du cuivre.

b) *Séparation du cuivre*. — La précipitation du cuivre est, comme dans le cas précédent, effectuée à chaud au moyen de thiosulfate de sodium en présence de sublimé.

Pour éviter l'insolubilisation de sulfate de calcium au cours de l'opération, il est indispensable de ne pas diminuer le volume du liquide, par évaporation.

J'ai réalisé cette précipitation dans les ballons mêmes où l'eau avait été concentrée. Il suffit de les munir de réfrigérants ascendants. On prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le précipité de sulfures se sépare au sein d'un liquide clair.

Les ballons sont ensuite bouchés et laissés au repos jusqu'à dépôt complet du précipité. On sépare celui-ci sur un filtre après avoir éliminé le liquide par siphonage. On incinère et on traite le résidu comme dans le cas précédent.

Avec les eaux dans lesquelles le sulfate de calcium rentre comme élément secondaire, en particulier, avec beaucoup d'eaux bicarbonatées alcalines, il y a également lieu d'empêcher sa précipitation par l'addition d'un excès suffisant d'acide chlorhydrique. On peut ainsi pousser l'évaporation de ces eaux à un faible volume, et les traiter, après séparation du dépôt de silice, comme les eaux faiblement minéralisées et les eaux sulfurées.

C. — EAUX FORTEMENT CHLORURÉES.

a) *Concentration*. — On rencontre pour l'évaporation des eaux très concentrées en chlorures une difficulté du même ordre qu'avec les eaux sulfatées calciques. Ce sel y est d'ailleurs contenu en notables proportions; de plus, l'évaporation est limitée par le dépôt du chlorure de sodium. La concentration élevée de ces eaux en chlorure de sodium augmente la solubilité du sulfate de calcium, et il est inutile, pour empêcher la précipitation de ce dernier, de faire intervenir des excès croissants d'acide chlorhydrique. On évapore seulement l'eau, préalablement neutralisée et rendue légèrement acide par de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100, jusqu'à ce que le liquide abandonne des cristaux de sulfate de calcium.

Avec des eaux dans lesquelles la concentration en chlorure de

sodium est voisine de la saturation (Salies-de-Béarn), il faut renoncer à toute évaporation.

b) *Séparation du cuivre.* — La précipitation du cuivre se fait après addition de 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 par litre de liquide; on suit la même technique que pour les produits de concentration des eaux sulfatées calciques.

2° Dosage du cuivre.

Pour caractériser et doser le cuivre amené sous forme de résidu de chlorure, à la suite des opérations qui viennent d'être décrites, je me suis arrêté à trois réactions très sensibles de ce métal. Elles donnent naissance à des produits colorés et sont, par conséquent, applicables à son dosage par colorimétrie.

A ce dernier point de vue, la première est la moins sensible; tandis que les deux autres révèlent le cuivre à partir du millième de milligramme, elle ne donne de teinte appréciable qu'avec des doses se chiffrant au moins par centièmes de milligramme. Mais son étude théorique m'a conduit à une méthode de dosage volumétrique assez sensible pour permettre l'évaluation précise de quantités inférieures au dixième de milligramme. L'emploi des procédés colorimétriques peut ainsi être restreint à des traces de cuivre de l'ordre du centième ou du millième de milligramme.

A. — DÉTERMINATION DU CUIVRE BASÉE SUR SA TRANSFORMATION EN SULFOCYANATE COMPLEXE DE CUIVRE ET DE PYRIDINE.

Le cuivre, amené sous forme de chlorure, est séparé, par addition de pyridine et d'un sulfocyanate alcalin en excès, en sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine, composé insoluble, dont SPACU a utilisé la formation en vue du dosage gravimétrique du cuivre [77, 78].

Le dosage peut également s'effectuer par volumétrie. J'ai établi à cet effet une méthode consistant à déterminer le sulfocyanate précipité avec le cuivre, d'après la quantité d'hypobromite de sodium nécessaire pour l'oxyder. Mais l'application en est limitée par la solubilité, d'ailleurs peu élevée, du complexe dans l'eau; dans le cas de très faibles quantités de cuivre, sa précipitation ne peut plus servir à le séparer de l'excès des réactifs précipitants. Il convient alors de procéder à une extraction à l'aide de chloro-

forme, dans lequel le composé est entièrement soluble, pourvu que le mélange contienne un suffisant excès de pyridine.

J'ai réussi ainsi à abaisser la limite inférieure de sensibilité du dosage volumétrique et à évaluer, avec une approximation satisfaisante, des doses de cuivre de l'ordre du dixième de milligramme [55].

Quand celles-ci ne dépassent pas quelques centièmes de milligrammes, la même réaction permet de les déterminer par colorimétrie. On apprécie la teinte verte cédée au chloroforme par le sulfocyanate complexe.

Dosage volumétrique. — La technique en a été fixée de façon à donner, par lecture du nombre de centimètres cubes de liqueur titrée, le poids, en dixièmes de milligrammes, du cuivre amené sous forme de chlorure de cuivre dans le résidu précédemment obtenu.

Avec des pipettes exactement jaugées, on verse dans le creuset 6 cm³ d'une solution au 1/10 d'acétate de sodium cristallisé (1) et 6 cm³ 1 d'eau distillée. On remue au moyen d'une petite baguette de verre pour bien dissoudre le chlorure de cuivre, puis on prélève 10 cm³ de liquide, pour les introduire dans une ampoule à décantation de 60 cm³ de contenance environ.

On ajoute 1 cm³ de pyridine, 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre, puis 2 cm³ de chloroforme exactement mesurés et on agite. Après séparation du mélange, on peut juger, en appréciant la teinte du liquide chloroformique, si la dose de cuivre est assez élevée pour être déterminée volumétriquement.

Dans ce cas, on complète à 20 cm³ le volume de chloroforme contenu dans l'ampoule et on agite à nouveau.

Après séparation du mélange, on enlève le liquide chloroformique, coloré en vert par le sulfocyanate complexe, et on achève l'extraction par deux épuisements successifs avec 10 cm³ de chloroforme.

Le liquide aqueux restant dans l'ampoule contient l'excès de sulfocyanate alcalin. On le fait écouler dans une petite capsule en

(1) Cette substance, en jouant le rôle de *tampon*, sert à assurer la neutralité du mélange, au cas où le résidu de chlorure de cuivre aurait conservé une légère acidité.

verre. L'ampoule est ensuite lavée à trois reprises avec 5 cm³ d'eau distillée. Les eaux de lavage étant réunies dans la capsule, on évapore le tout au bain-marie à siccité.

En vue d'un essai témoin, on évapore de même, dans une autre capsule, 5 cm³ de la solution de sulfocyanate employée pour la précipitation du cuivre, après l'avoir additionnée de 5 cm³ de solution au 1/10 d'acétate de sodium.

Pour doser le sulfocyanate contenu dans chaque capsule, on opère de la manière suivante :

Chaque résidu est redissous dans 5 cm³ d'eau distillée, puis additionné de 20 cm³ de solution d'hypobromite de sodium à 1 cm³ de brome pour 200 cm³, préparé selon la formule suivante :

Brome	5 cm ³
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité=1,32 — 1,36)	50 cm ³
Eau distillée	q. s. p. 1 litre.

Faire dissoudre :

Iodure de potassium (1).....	1 g.
------------------------------	------

Après quinze minutes de contact, mettre dans les deux capsules 10 cm³ de solution au 1/5 d'iodure de potassium, puis, après avoir mélangé, 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

Chaque mélange est transvasé dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cm³; on y joint les eaux de lavage de la capsule.

Dans chaque fiole, verser en agitant 25 cm³ de solution N/20 de thiosulfate de sodium. Enfin, ajouter à l'aide d'une burette graduée la solution de thiosulfate N/50 en quantité exactement nécessaire pour faire disparaître l'excès d'iode, en ayant soin d'introduire, vers la fin de l'opération, 1 cm³ d'empois d'amidon récemment préparé.

Soient N et n les volumes, en centimètres cubes, de solution N/50 de thiosulfate employés : le premier dans l'essai relatif au

(1) P. Fleury (*C. R. Acad. des Sc.*, t. 171, p. 937; 1920) a montré que l'addition en petite quantité d'iodure de potassium empêche la réduction partielle de l'hypobromite de sodium en bromure, sous l'influence catalytique de traces de cuivre.

J'ai reconnu qu'introduit à la dose de 0,1 p. 100 dans le réactif, l'iodure rend négligeable l'action catalytique des traces qui pourraient subsister dans la solution contenant l'excès de sulfocyanate.

sulfocyanate non combiné au cuivre, le second dans l'essai témoin. Comme 12 cm³ 1 de cette solution correspondent, dans les conditions qui ont été réalisées pour la transformation du cuivre en complexe, à 1 mg. de cuivre (1), la quantité de métal soumise au titrage est égale à :

$$(N - n) \times \frac{1 \text{ mg.}}{12,1}$$

et puisque le titrage n'a porté que sur une fraction de cuivre égale à $\frac{10}{12,1}$ de la dose de cuivre contenue dans la prise d'essai, cette dose est :

$$x = (N - n) \times 0,1 \text{ mg.}$$

Il est inutile d'insister sur la nécessité de suivre rigoureusement cette technique, réglée de telle sorte que les différents réactifs entrent à la même concentration dans l'essai témoin et dans celui qui correspond au cuivre. De cette manière, les variations que ces réactifs ou les impuretés qu'ils renferment pourraient faire subir au titre de la solution d'hypobromite sont égales et par conséquent s'annulent.

Dosage colorimétrique. — En opérant comme il vient d'être indiqué, on voit dès le début si le cuivre est en quantité suffisante pour qu'il y ait lieu de poursuivre le dosage volumétrique.

Si, au contraire, après avoir agité une première fois le mélange contenu dans l'ampoule avec 2 cm³ de chloroforme, la teinte de celui-ci n'indique pas une dose supérieure à quelques centièmes de milligramme, on l'évalue par colorimétrie.

Pour cela, on prépare de la manière suivante un liquide de comparaison, en partant de quantités de réactifs égales à celles qui ont été introduites avec le cuivre :

Dans une ampoule semblable à la première par sa contenance et par le diamètre de la partie allongée qui surmonte le robinet,

(1) Le volume de solution qui devrait correspondre à 1 mg. de cuivre est de 12 cm³ 58, mais la formation du complexe ne s'effectue pas exactement selon l'équation théorique; les écarts observés dépendent de la dilution, de la concentration en pyridine et en sulfocyanate alcalin.

on mélange 5 cm³ de solution au 1/10 d'acétate de sodium cristallisé, 1 cm³ de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre. Comme dans le premier essai, on verse 2 cm³ de chloroforme, puis, par fractions de 0 cm³ 5 et en agitant après chaque addition, une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 0 mg. 01 de cuivre par centimètre cube. On s'arrête quand le chloroforme se sépare avec une coloration sensiblement identique en intensité à celle du chloroforme de la première ampoule. Soit n le volume en centimètres cubes de solution cuivrique qu'il a fallu employer pour réaliser l'égalité des teintes; ce même nombre exprime en centièmes de milligramme la quantité de cuivre contenue dans la prise d'essai.

Comme celle-ci ne représente qu'une fraction du résidu de chlorure de cuivre égale à $\frac{10}{12,1}$, on a la quantité de cuivre que contenait ce résidu en majorant du 1/5 de sa valeur le résultat obtenu.

B. — PRÉCIPITATION DU CUIVRE SOUS FORME DE MERCURISULFOCYANATE CUPRI-ZINCIQUE. APPLICATION A SON DOSAGE COLORIMÉTRIQUE.

L'addition en proportions équivalentes d'un sulfocyanate alcalin et de chlorure de mercure-II à une solution d'un sel de zinc donne un précipité blanc de mercurisulfocyanate de zinc; en présence d'une très faible proportion d'un sel de cuivre, il se forme en même temps un mercurisulfocyanate double de zinc et de cuivre et le précipité qui résulte de cette association est coloré. Sa teinte, qui varie du rose pâle au violet foncé, est en rapport avec la concentration en cuivre.

La technique de cette réaction, telle que l'a donnée MONTEQUI DIAZ DE PLAZA [71] permet de caractériser de très petites quantités de cuivre.

Sensibilisée, elle permet d'apprécier quantitativement des résidus de chlorure de cuivre correspondant à des teneurs en métal de l'ordre du millième de milligramme [57].

Dosage colorimétrique du cuivre. — Pour la préparation des réactifs, je me suis servi de deux solutions-mères A et B, qui sont équivalentes volume à volume :

A. — Sulfate de zinc cristallisé.....	44 g. 40
Eau distillée exempte de cuivre...q. s. p.	1 litre.
B. — Chlorure de mercure-II.....	43 g. 58
Sulfocyanate d'ammonium.....	45 g. 22
Eau distillée pure.....q. s. p.	1 litre.

Les réactifs résultent du mélange à des dilutions déterminées des deux solutions A et B. C'est la solution A qui doit être en excès dans le réactif zincique, tandis que le réactif mercurisulfocyanique doit comporter un excès de la solution B.

1. — *Réactif zincique :*

Solution-mère A.....	50 cm ³
Solution-mère B.....	20 cm ³
Eau distillée pure.....q. s. p.	200 cm ³ .

2. — *Réactif mercurisulfocyanique :*

Solution-mère A.....	20 cm ³
Solution-mère B.....	100 cm ³
Eau distillée pure.....q. s. p.	200 cm ³ .

Après agitation, on laisse déposer les mélanges 1 et 2 et on filtre le lendemain pour séparer le précipité.

Les deux solutions ainsi préparées sont saturées de mercurisulfocyanate de zinc; par suite, elles donnent lieu, lorsqu'on les mélange, à une précipitation immédiate due à la production d'un excès de ce composé.

1 cm³ de solution zincique contient sous forme de sulfate 0 mg. 5 de zinc entièrement précipitable par addition du second réactif; 0 mg. 001 de cuivre suffit à donner au dépôt une teinte appréciable.

Préparation des étalons colorimétriques.

I. — On choisit une série de 12 tubes à essai bien calibrés de 8 à 10 millimètres de diamètre et on les numérote respectivement 0, 1, 2, 4, 6, ..., 18 et 20.

Avec une solution de sulfate de cuivre à 1 milligramme de cuivre par cm³, on prépare des dilutions dans de l'eau distillée pure, permettant de mesurer des doses de cuivre comprises entre 1 et 20 millièmes de milligramme de cuivre.

Les volumes de liquide contenant ces quantités sont mis à évaporer dans de petites capsules en verre. Sur chacun des résidus,

une fois refroidis, on verse 1 cm³ de réactif zincique et on agite avec une petite baguette de verre pour favoriser la dissolution. On ajoute 1 cm³ de réactif mercurisulfocyanique, qu'on mélange avec le liquide précédent, en évitant de frotter l'extrémité de la baguette de verre sur les parois de la capsule, ce qui aurait pour effet d'y faire adhérer fortement le précipité.

Le mélange est versé dans le tube portant le numéro correspondant au nombre de millièmes de milligramme de cuivre mis dans la capsule. On lave celle-ci à trois reprises avec 1 cm³ de réactif mercurisulfocyanique, et, lorsque tous les liquides de lavage ont été introduits dans le tube à essai, on bouche celui-ci et on l'agite vigoureusement.

Le tube O reçoit 1 cm³ de réactif zincique et 4 cm³ de réactif mercurisulfocyanique. Il est bouché et agité comme les tubes qui contiennent les mélanges cuivriques.

Il n'y a plus qu'à laisser déposer les précipités ou, mieux, à les rassembler par centrifugation. Dans tous ces tubes, la même quantité de mercurisulfocyanate de zinc sert de support au composé cuprizincique, de sorte que l'intensité des teintes est proportionnelle à la dose de cuivre introduite.

Pour doser le cuivre dans une solution le contenant à l'état de sel, il suffit d'amener celui-ci à siccité et de le soumettre à l'action des deux réactifs zincique et mercurisulfocyanique, en procédant de la même façon que pour la confection des étalons.

II. — Si la teinte du précipité obtenu dépasse en intensité celle du dernier des étalons colorés, c'est-à-dire si la dose de cuivre est supérieure à 0 mg. 020, il faut effectuer une seconde comparaison en se servant d'une gamme de précipités colorés comportant des doses de cuivre supérieures à 0 mg. 020, *diluées* dans une plus grande quantité de précipité zincique.

Bien entendu, un précipité préparé en vue d'être comparé avec les étalons de la première série ne pourra être classé par rapport à ceux de la seconde que si le cuivre est amené à la même *dilution* que dans les étalons qui la constituent.

La gamme suivante, plus étendue que la précédente, permet d'évaluer des doses de cuivre atteignant 0 mg. 050.

Elle nécessite des tubes à essai pouvant contenir 15 cm³ de liquide. On en choisit 11, régulièrement calibrés, et on les numérote respectivement 0, 5, 10, ..., 50.

On fait évaporer à siccité au bain-marie des doses de cuivre égales à 0 mg. 005, 0 mg. 010, ..., 0 mg. 050.

La dissolution du résidu est faite avec 5 cm³ de réactif zincique; pour la précipitation du cuivre et pour le lavage des capsules, on emploiera en plusieurs fois 10 cm³ de solution mercurisulfocyanique, ce qui porte le mélange total à 15 cm³. Après agitation, le précipité est mis à déposer ou est centrifugé.

Une dose de cuivre à déterminer peut être évaluée à l'aide de la gamme ainsi réalisée; il faut que le cuivre soit précipité dans les mêmes conditions, c'est-à-dire soit englobé dans une même quantité de précipité zincique.

S'il s'agit d'évaluer par comparaison avec les précipités de cette série une dose de cuivre dont la précipitation avait déjà été faite en présence de 1 cm³ de réactif zincique, il faut la répartir dans une quantité de mercurisulfocyanate de zinc cinq fois plus élevée.

A cet effet, on agite fortement le tube contenant le précipité, puis on y fait tomber une goutte de solution normale d'hydroxyde de sodium; on porte pendant quelques instants au bain-marie et on agite à nouveau. Le précipité est alors décomposé.

Le mélange est transvasé dans un tube identique à ceux qui contiennent les précipités colorés de la seconde série et additionné de 4 cm³ de réactif mercurisulfocyanique. Le premier tube est rincé à trois reprises avec 2 cm³ de ce réactif et l'on réunit les liquides de lavage au mélange précédent. Il suffit alors d'ajouter 11 gouttes de solution normale d'acide sulfurique et d'agiter énergiquement pour que le cuivre et le zinc soient à nouveau insolubilisés sous forme de mercurisulfocyanates. Après centrifugation, le précipité peut être soumis à l'examen colorimétrique.

C. — RÉDUCTION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE PAR LE CUIVRE
PRÉALABLEMENT AMENÉ A L'ÉTAT DE COMPLEXE CUPROCYANHYDRIQUE.

APPLICATION A SON DOSAGE COLORIMÉTRIQUE.

J'ai fait connaître une réaction extrêmement sensible qui permet de déceler instantanément et d'évaluer des doses de suivre de l'or-

dre du millième de milligramme. Elle comporte comme premier temps la réduction du sel de cuivre à l'aide d'une solution de cyanure alcalin ou d'acide cyanhydrique ajoutée en excès : la formation de cuprocyanure alcalin ou d'acide cuprocyanhydrique est immédiate. L'addition au mélange de réactif sulfo-azoto-molybdique donne lieu aussitôt à une réduction de l'acide molybdique se traduisant par la production de bleu de molybdène [56].

Les réactifs employés sont les suivants :

1° *Réactif cyanhydrique*. — Les cyanures alcalins des laboratoires, en particulier celui de potassium, contiennent presque toujours de la silice qui s'oppose à leur emploi; cette impureté donne avec l'acide molybdique de l'acide silico-molybdique, jaune, dont la teinte se superpose à celle qui résulte de la réduction du réactif.

On prépare extemporanément une solution cyanhydrique en utilisant la propriété que j'ai reconnue aux électrolytes, tels que le chlorure de sodium, de favoriser la décomposition du cyanure de mercure par l'étain [54].

Il suffit d'agiter énergiquement 10 grammes de grenaille d'étain avec la solution suivante .

Cyanure de mercure.....	2 g. 50
Chlorure de sodium.....	2 g. 50
Eau distillée.....	q. s. p. 50 cm ³

Le liquide se trouble rapidement et abandonne un dépôt gris constitué par du mercure réduit et de l'hydroxyde d'étain.

Filtrer sur un filtre sans pli, en repassant les premières portions écoulées, afin d'obtenir un liquide parfaitement limpide. On s'assure d'ailleurs qu'aucune trace de mercure ou d'hydroxyde d'étain n'a été entraînée, en ajoutant à un peu de la solution filtrée quelques gouttes de réactif molybdique. Le mélange doit rester incolore.

2° *Réactif sulfo-azoto-molybdique* de MEILLÈRE :

Solution de molybdate d'ammonium à 45 p. 100.....	200 cm ³
Acide sulfurique au 1/2 (en volume).....	20 cm ³
Acide azotique pur à 36° B	30 cm ³

Dosage. — Suivant que la dose de cuivre à apprécier est de l'ordre du centième ou du millième de milligramme, on s'adressera à l'une ou l'autre des deux techniques suivantes :

A. *Pour les doses de cuivre de l'ordre du centième de milligramme.* — En vue de constituer une série d'étalons colorés, on choisit 11 tubes à essai de 15-16 millimètres de diamètre, également calibrés et aussi peu colorés que possible (1); ces tubes sont numérotés respectivement 0, 1, 2, ..., 9 et 10.

L'emploi de mélanges réalisés à partir de quantités connues de cuivre et de volumes convenables des réactifs cyanhydrique et molybdique a l'inconvénient de ne permettre d'évaluation exacte que si les tubes sont examinés très peu de temps après leur préparation, car leur teinte s'affaiblit rapidement.

Mais on peut réaliser des colorations bleues identiques à celles que donne la réduction du réactif molybdique par simple mélange des solutions suivantes :

- a) Solution aqueuse de rouge Congo à 0 g. 10 p. 100. 2 cm³
Eau distillée.....q. s. p. 50 cm³
- b) Solution N/20 d'acide sulfurique.

En mélangeant 5 cm³ de solution *a* avec 4 cm³ de solution *b*, on a une teinte identique à celle que donne 5 cm³ d'une dilution renfermant 0 mg. 10 de cuivre avec 2 cm³ de chacun des réactifs cyanhydrique et molybdique; mais, à l'encontre de celle du bleu de molybdène, la coloration ainsi obtenue est fixe pendant plusieurs heures.

0 cm³ 5 de la solution *a* amené au volume de 9 cm³ par addition de solution *b* correspond à 0 mg. 01 de cuivre. Il suffit donc, pour préparer les étalons colorés, de mettre 0 cm³ 5 de solution *a* dans le tube 1, 1 cm³ dans le tube 2, ..., 5 cm³ dans le tube 10, puis d'ajouter le volume nécessaire de solution *b* pour avoir dans chaque tube 9 cm³ de liquide.

Les numéros d'ordre de ces tubes indiquent en centièmes de milligramme les doses de cuivre auxquelles ils correspondent.

Par comparaison avec ces colorations, on peut donc évaluer en centièmes de milligramme des doses de cuivre n'excédant pas 0 mg. 1; il faut seulement qu'elles soient diluées dans un volume au plus égal à 5 cm³, afin que le mélange de la solution avec les

(1) Il y a avantage à se servir de tubes en Pyrex, car les liquides se chargent parfois, au contact des verres ordinaires, d'une trace de silice qui réagit avec le réactif molybdique et altère la coloration bleue.

réactifs soit le même que dans les tubes étalons. En cas de volume inférieur, on compléterait avec de l'eau distillée pure.

Le résidu dans lequel on doit doser le cuivre est ainsi amené au volume de 5 cm³ dans un tube à essai identique à ceux qui renferment les mélanges colorés.

Ajouter 2 cm³ de la solution cyanhydrique; agiter pour bien mélanger. Enfin, mettre 2 cm³ de réactif sulfo-azoto-molybdique et agiter à nouveau.

Il ne reste plus qu'à rapporter l'intensité de la teinte produite à celle de l'un des tubes étalons, pour en déduire la quantité de cuivre en expérience.

B. Pour des doses de cuivre de l'ordre du millième de milligramme. — Une nouvelle gamme d'étalons est préparée à partir des deux mêmes solutions *a* et *b* utilisées précédemment.

Dans une série de tubes marqués 0, 2, 4, ..., 18 et 20, on introduit des volumes de solution *a* correspondant respectivement au nombre de millièmes de milligramme de cuivre indiqué par le numéro de chaque tube, soit 0 cm³ 1 dans le tube 2, 0 cm³ 2 dans le tube 4,, 1 cm³ dans le tube 20.

Dans le tube 0, on met seulement 2 cm³ de solution acide *b*; dans les autres, on en ajoute la quantité nécessaire pour porter le volume du liquide à 2 cm³.

Des doses de cuivre comprises entre 0 et 0 mg. 020 peuvent être évaluées par comparaison à l'aide de cette gamme. Il suffit que le volume de solution les contenant ne dépasse pas 1 cm³, et, s'il est inférieur à 1 cm³, d'amener à ce volume par addition d'eau distillée exempte de cuivre. En le mélangeant successivement avec 0 cm³ 5 de réactif cyanhydrique et avec 0 cm³ 5 de réactif sulfo-azoto-molybdique, on obtient un liquide dont la teinte bleue est aussitôt comparée à celles des tubes étalons.

*
* *

Toutes les fois que j'ai pu disposer d'échantillons en quantité suffisante, les dosages ont été effectués volumétriquement par sulfo-cyanimétrie, après transformation du cuivre en complexe pyridiné.

Pour certaines eaux, la méthode est applicable avec 25 à 30 litres d'eau seulement.

Dans les cas où le dosage volumétrique ne pouvait pas être pratiqué, j'ai procédé par colorimétrie en utilisant la formation du complexe de SPACU. Un dosage peut ainsi s'effectuer même lorsqu'on ne dispose que de 5 à 10 litres d'eau.

Enfin, même avec des échantillons de volume inférieur, un dosage colorimétrique est possible, soit que l'on précipite le cuivre à l'état de mercurisulfocyanate cupri-zincique, ou que l'on utilise la réduction du réactif sulfo-azoto-molybdique par le cuivre amené à l'état de complexe cupro-cyanhydrique (1).

Quelle que soit la méthode de détermination à laquelle on s'adresse, il ne faut pas perdre de vue que la précision des résultats est sous la dépendance d'erreurs inévitables, d'autant plus importantes que les traces de cuivre sont plus minimes et que les masses dans lesquelles sont réparties ces traces sont plus considérables. On ne peut donc prétendre tirer de l'application de ces méthodes que les ordres de grandeur des doses de cuivre contenues dans les eaux minérales.

(1) Je me suis assuré que les liquides concentrés à l'aide des méthodes précédemment indiquées ne renferment pas de traces de cuivre provenant des ballons en Pyrex; pour cela, j'ai effectué la recherche de ce métal, en opérant dans les mêmes conditions, sur 100 litres d'eau distillée exempte de cuivre préparée dans un appareil distillatoire en Pyrex.

CHAPITRE II

RESULTATS ANALYTIQUES

Eaux bicarbonatées du Plateau Central.

VICHY.

J. BARDET [4] a identifié le cuivre au nombre des éléments révélés par spectrographie dans l'ensemble des eaux des sources de l'Etat. La même méthode, reprise à l'Institut d'hydrologie et de climatologie, pour les sources Grande-Grille, Chomel et Hôpital, a permis de reconnaître sa présence dans chacune d'elles. Il n'a pu en être séparé par électrolyse que dans l'eau de la Grande-Grille, dont 95 litres ont fourni un dépôt de cuivre de 10 mg. Ce chiffre, donné sous toutes réserves, tiendrait à l'emploi, pour le prélèvement, d'un robinet en bronze inutilisé depuis longtemps [73].

La plupart des sources exploitées à Vichy comportent pour leur aménagement des canalisations en cuivre étamé qui conduisent l'eau à la buvette et à l'embouteillage, et s'opposent à ce que les prélèvements soient effectués au griffon.

Je n'ai fait qu'un seul dosage, portant sur 85 litres d'eau prise en dehors de toute robinetterie et de tout matériel de captage, au déversoir souterrain de la source Chomel.

Le cuivre y a été trouvé à la dose de 0 mg. 004.9 par litre.

NÉRIS-LES-BAINS.

Dans les eaux thermales de Nérès, CARLES a découvert la présence du cuivre, du plomb, du baryum et du lithium [14]. Il les a d'abord décelés dans les dépôts naturels de ces eaux, ensuite dans les conferves qui s'y développent; il y a dosé 0,060 de carbonate de cuivre p. 100 de matière sèche. Enfin, il a caractérisé le cuivre et les éléments précédents dans les eaux elles-mêmes, prélevées, soit à la buvette, soit directement au griffon.

La dose de cuivre résultant d'une analyse que j'ai effectuée sur

50 litres d'eau de Nérís, prélevée au griffon, est de 0 mg. 003.0 par litre.

CHÂTEL-GUYON.

Les différentes sources exploitées à Châtel-Guyon sont captées au moyen de tubes ascensionnels en cuivre, scellés dans les griffons.

La Société des Eaux minérales a bien voulu procéder à un prélèvement de l'eau de la source Suzanne, dans les conditions suivantes, qui permettent d'accéder à la nappe sans l'intermédiaire du tube de sondage.

Ce tube, dont le diamètre est de 80 millimètres, descend dans le griffon à 19 m. 80 de profondeur. On a plongé à l'intérieur un tube de fer jusqu'à une profondeur de 25 mètres. L'eau qui jaillit à l'extrémité de ce tube sous l'influence de la pression gazeuse provient donc d'un niveau inférieur de plus de 5 mètres, à l'extrémité du tube de cuivre. Les risques de contamination par ce dernier se trouvent ainsi pratiquement éliminés.

Un second prélèvement a été fait à la source Saint-Coust, qui n'est pas encore captée, et dont l'eau, sortant des fissures du rocher, est drainée directement dans une cuvette en ciment.

Voici les résultats obtenus à partir de 85 litres de chacune de ces eaux :

Source Suzanne	0 mg. 008.0 par litre.
Source Saint-Coust	0 mg. 003.2 —

Ils confirment le résultat donné par BARDER pour l'examen spectrographique du résidu de l'une des eaux de Châtel-Guyon (source Germaine), qui lui a révélé la présence de traces de cuivre.

ROYAT.

La présence du cuivre dans les eaux thermales de Royat ne paraît pas avoir été signalée.

Les analyses suivantes ont été effectuées sur 85 litres de chacune des trois sources Eugénie, César et Saint-Victor, qui ne comportent pour leur aménagement que des conduites en fer :

Source Eugénie	0 mg. 004.8 par litre
Source César	0 mg. 003.6 —
Source Saint-Victor	0 mg. 004.3 --

LA BOURBOULE.

Les eaux minérales de La Bourboule ont été l'objet de nombreuses analyses, mais le cuivre n'y a été décelé que par GARRIGOU qui en indique des traces notables dans l'eau de la source Perrière [43]. Il ne figure pas parmi les éléments métalliques décelés par BARDET dans l'eau de la source Croizat [4].

Dans l'eau de cette source et dans celles des sources Choussy et Perrière, des traces de cuivre qui proviendraient des pompes servant à envoyer ces eaux de leurs griffons respectifs à l'Etablissement peuvent être suspectées.

Je n'ai traité que l'eau des sources Fenestre, qui jaillissent spontanément à l'issue de deux tubages concentriques en fer. Avec 80 litres de chacune d'elles, j'ai obtenu :

Source Fenestre I	0 mg. 007.2 par litre.
Source Fenestre II	0 mg. 004.7 —

SAINT-NECTAIRE.

Le cuivre et le plomb ont été signalés à Saint-Nectaire par GARRIGOU qui en a trouvé des traces dans l'eau de la source du Rocher [40]. La présence du cuivre n'a pas été confirmée par BARDET; à l'examen spectrographique des résidus secs des sources Berger, Coquille et Gros-Bouillon, il a trouvé seulement des traces de plomb [4].

Les deux sources auxquelles je me suis adressé sont celles de Saint-Cézaire et la source Rouge, captées au moyen de tubes en fer.

Les dosages, effectués sur 90 litres de chaque eau, ont donné :

Source Saint-Cézaire	0 mg. 002.7 par litre.
Source Rouge	0 mg. 002.0 —

LAMALOU.

MOITESSIER a caractérisé des traces de cuivre, de plomb, de nickel et de cobalt dans l'eau de la source Bourges, de Lamalou-le-Centre; l'analyse des dépôts naturels de cette source lui a donné 0,03 p. 100 d'oxyde de cuivre [70].

Les mêmes éléments ont été retrouvés par BECHAMP dans une source ferrugineuse appartenant elle aussi au groupe du Centre [9].

Les analyses faites par WILLM sur diverses sources de Lamalou-le-Bas, Lamalou-le-Centre et Lamalou-le-Haut [60] confirment les résultats précédents.

A l'examen spectrographique, BARDET a également reconnu le cuivre parmi les éléments contenus dans le résidu de la source Usclade [4].

La minéralisation des eaux de Lamalou serait en rapport avec la proximité de filons de cuivre et de plomb à gangue quartzobarytique.

J'ai procédé à l'analyse d'un prélèvement effectué dans la galerie qu'alimente l'ensemble des sources de Lamalou-le-Bas.

La quantité de cuivre trouvée est de 0 mg. 002.4 par litre.

Eaux sulfurées des Pyrénées.

LUCHON.

Le cuivre a été décelé dans les eaux sulfurées de Luchon par GARRIGOU [45], par FILHOL [35] et par WILLM [60]; ce dernier l'a trouvé à l'état de traces dans treize sources, dont il fit l'analyse en 1884-1885 pour la révision de l'*Annuaire des eaux minérales de la France*.

CARLES a constaté son accumulation ainsi que celle de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb et du zinc dans les boues végétominérales que laissent déposer les sources de Luchon [16]. Il en a déduit la preuve indiscutable de leur existence dans les eaux de cette station.

Toutefois, le traitement de plusieurs résdus n'a conduit BARDET à caractériser le cuivre que dans la source Bayen [4].

J'ai eu à ma disposition les eaux de trois sources de Luchon, dont deux récemment découvertes, arrivant au jour à quelques mètres l'une de l'autre et non aménagées : la première (source Molinéry) est sulfurée, l'autre ferrugineuse. Ces deux eaux ont pu être recueillies à même le rocher où elles émergent. Le troisième échantillon a été prélevé au griffon de la source Lepape.

Le cuivre, dans les eaux de ces trois sources, a été trouvé aux concentrations suivantes :

Source Molinéry	0 mg. 003.9 par litre.
Source ferrugineuse	0 mg. 008.0 —
Source Lepape	0 mg. 003.4 —

CAUTERETS.

Des traces de cuivre, de plomb et d'arsenic ont été caractérisées par GARRIGOU dans l'eau de la source du Rocher [50]. Plus tard, CARLES a constaté que ces éléments se trouvaient accumulés avec l'antimoine et l'étain dans les boues et les barégines de plusieurs sources de Cauterets, comme dans celles de Luchon et d'Ax-les-Thermes [16].

Les recherches spectrographiques de BARDET portent sur huit des sources de la station de Cauterets, le cuivre n'a été décelé que dans deux d'entre elles, la source Mauhourat et celle du Pré.

Ces recherches, reprises au Laboratoire de l'Institut d'hydrologie et de climatologie, ont permis de trouver le cuivre présent dans ces mêmes sources, et, en plus, dans la source César et dans celle de La Raillère [74].

J'ai entrepris la recherche et le dosage du cuivre dans les eaux de deux sources de Cauterets, se distinguant par la nature des roches d'où elles émergent. L'une (source Pauze) appartient au groupe des sources du Nord, qui ont leurs griffons dans des schistes primaires; la seconde (source du Pré), au groupe du Sud et dont les griffons apparaissent dans le granite.

Ces conditions sont d'ailleurs sans influence sur la teneur en cuivre de ces eaux. Les résultats obtenus sont en effet les suivants:

Source Pauze	0 mg. 001.2
Source du Pré	0 mg. 001.0

BARÈGES.

Le cuivre a été décelé par BARDET dans le résidu sec des sources et dans le barégine qui s'y développe [4]. On ne le trouve pas mentionné dans les analyses chimiques consacrées aux eaux de cette station.

Dans les barégines des sources Gency et Polard, ROBINE et DEJUSSEU l'ont caractérisé et dosé à raison de 0 mg. 136 p. 100 [76], mais ces auteurs ne précisent pas si le résultat de leur analyse se rapporte à la barégine brute ou à la matière desséchée.

Un dosage portant sur 50 litres d'eau de la source Entrée m'a révélé une concentration en cuivre de 0 mg. 002.6 par litre.

J'ai traité également un échantillon de barégine prélevé au griffon de la source Tambour. La quantité de cuivre isolée à partir de 4 gr. 30 de barégine desséchée a été trouvée égale à 0 mg. 075, ce qui correspond à 17 mg. 2 par kilo de matière sèche.

LABASSÈRE.

L'eau de la source chloro-sulfurée de Labassère sort de schistes dans lesquels du cuivre a été trouvé par DIEULAFAIT [29].

Dans la source elle-même, les analyses de POGGIALE et de FILHOL [35] mentionnent des traces de sulfure de fer, de manganèse et de cuivre.

La quantité de cuivre que j'ai dosée dans un échantillon prélevé au griffon de la source est de 0 mg. 002.9 par litre.

EAUX-BONNES.

Le cuivre n'a été observé dans les Eaux-Bonnes que par GARRIGOU qui a donné en 1876 une analyse de l'eau de la source Vieille [41].

La présence de nombreux éléments métalliques y est indiquée, en particulier celle du cuivre qui serait contenu dans cette eau à la dose de 0 mg. 2 par litre.

Par spectrographie, BARDET n'a trouvé que du plomb, de l'étain, de l'argent et du gallium [4].

Un dosage portant sur 30 litres de l'eau de la Source-Vieille m'a donné 0 mg. 003.8 de cuivre par litre.

Il convient de remarquer que le prélèvement a été effectué au robinet de la buvette; l'eau y arrive de la source par une conduite en poterie. Bien que ce robinet soit le seul élément susceptible de céder du cuivre à l'eau qui le traverse, le résultat obtenu ne doit pas être accepté sans réserve. On peut cependant conclure que si l'eau, à son passage dans le robinet, exerce une action corrosive, cette action ne se traduit que par la dissolution de traces insignifiantes de cuivre, le métal étant vraisemblablement protégé par une couche adhérente de sulfure, due à une attaque antérieure.

EAUX-CHAUDES.

Les deux dosages suivants portent sur des prélèvements de 30 litres :

Source de l'Esquirette	0 mg. 028.5	par litre
Source du Clot	0 mg. 023.1	—

Comme aux Eaux-Bonnes, ces prélèvements n'ont pu être faits directement à la source, mais à un robinet en cuivre relié à celle-ci par une canalisation en plomb.

Les teneurs en cuivre observées, relativement élevées, paraissent anormales lorsqu'on les compare à celles des autres eaux sulfurées. Il y a lieu de les attribuer à des particules de sulfure de cuivre détachées du dépôt formé sur la paroi des robinets.

Eau chlorurée sodique.

SALIES-DE-BÉARN.

Dans les eaux de cette station, qui émanent de l'un des gîtes salifères du Béarn, la présence de traces de cuivre a été mise en évidence par BARDET [4].

J'ai traité, sans évaporation préalable, 40 litres d'eau prélevée au griffon de la source Bayaa, en vue de la séparation et du dosage du cuivre. J'ai pu ainsi évaluer la quantité minima de ce métal contenue dans 1 litre d'eau à 0 mg. 004.8.

On doit considérer ce chiffre comme indiquant une concentration minima, car le cuivre n'a pu être séparé qu'à une grande dilution.

Eaux sulfatées calciques.

BAGNÈRES-DE-BIGORRE.

FILHOL [35] a décelé des traces de cuivre dans le dépôt ferrugineux de la source La Reine.

L'analyse des trois sources Salut, Salies et Lasserre, prélevées aux griffons mêmes, m'a donné les quantités de cuivre suivantes :

Source Salut	0 mg. 006.8	par litre.
Source Salies	0 mg. 006.2	—
Source Lasserre	0 mg. 008.1	—

Il y a lieu de faire la même observation que pour l'eau chlorurée de Salies-de-Béarn. Ces chiffres, et d'une façon générale, ceux que fournissent les analyses des eaux sulfatées calciques, doivent être regardés comme des minima, car, en raison de la teneur élevée de ces eaux en sulfate de calcium, la séparation du cuivre ne peut

peut être réalisée que sur un liquide peu concentré par rapport au volume d'eau traitée, et risque de ce fait d'être incomplète.

CAPVERN.

Mes analyses portent sur les deux sources de Hount Caoute et du Bouridé. GARRIGOU y avait décelé des *traces très sensibles* de cuivre [42], également constatées par WILLM [60], dans les analyses faites en 1884 pour la revision de l'*Annuaire des eaux minérales*.

Les dosages effectués sur 40 litres de chaque source m'ont donné les résultats suivants :

Source du Bouridé	0 mg. 007.0	—
Source de Hount-Caoute	0 mg. 007.4	par litre.

VITTEL.

En traitant 40 litres d'eau de chacune des deux sources Hépar et Grande-Source, prélevés aux griffons respectifs, en dehors du matériel de captage, j'ai obtenu :

Source Hépar	0 mg. 009.4	par litre.
Grande-Source	0 mg. 004.3	—

CONTRÉXEVILLE.

Un dosage portant également sur 40 litres d'eau de la source du Pavillon, pris directement au griffon, indique dans cette eau une teneur en cuivre de 0 mg. 009.2 par litre.

Eaux chloro-sulfatées.

DAX.

Les analyses de FILHOL [36] et de GARRIGOU [47] se bornent à indiquer la présence de traces de cuivre dans les eaux de Dax.

J'ai effectué un dosage sur l'eau de la source du Grand Geyser. Comme les autres sources exploitées à Dax, elle comporte un tube de forage en cuivre qui amène l'eau à la surface du sol. Ce tube, long de 92 mètres et de 160 millimètres de diamètre, n'a pas pu être évité pour le prélèvement. Toutefois, il est peu probable que

l'eau, malgré sa température (58°5), lui enlève des quantités notables de métal, vu que les gaz qui se dégagent des sources de Dax refterment une proportion d'oxygène trop faible pour favoriser une attaque appréciable. Ainsi MOUREU a trouvé dans les gaz spontanés de deux sources de cette station [72] :

	CO ² P. 100.	Oxygène P. 100.	N + gaz combustibles P. 100.
Source Nèhe.....	1,3	1	96,26
Source du Trou des Pauvres..	1,9	0,7	96,20

En outre, le débit de la source du Grand Geyser est suffisamment rapide pour rendre minime la corrosion du métal.

Dans l'impossibilité d'apprécier à quel degré s'exerce cette corrosion, le résultat du dosage ne peut toutefois être donné que sous réserve. La teneur en cuivre trouvée par litre d'eau est de 0 mg. 004.5.

PRÉCHACQ.

J'ai traité également l'eau de l'une des sources thermo-minérales de Préchacq, dont les gisements sont voisins de ceux des sources de Dax, avec lesquelles elles présentent les plus grandes analogies de minéralisation.

L'eau analysée est celle de la source du Parc, à émergence spontanée, et qui a pu être prélevée en dehors de tout appareillage métallique.

Le dosage, effectué sur 25 litres de cette eau m'a donné 0 mg. 006.8 de cuivre par litre.

Eaux sulfurées calciques accidentelles.

EUGÉNIE-LES-BAINS.

Les eaux d'Eugénie-les-Bains répondent à un type de minéralisation qui se rencôtre dans diverses sources dispersées dans la région des Landes et de l'Armagnac.

Les quantités de cuivre que j'ai dosées dans deux de ces eaux sont les suivantes :

Source du Grand-Hôtel.....	0 mg. 004.2 par litre.
Source du Bois	0 mg. 004.0 —

Eau sulfatée sodique.

PLOMBIÈRES.

L'analyse de l'eau de la source n° 5 a porté sur un prélèvement de 50 litres, effectué à même le granite dans lequel est situé le griffon de la source.

Elle m'a donné 0 mg. 001.8 de cuivre par litre.

Eaux faiblement minéralisées.

EVIAN.

BARDET n'a pas caractérisé d'autres traces métalliques dans les eaux d'Evian que celles de plomb et d'étain [4].

J'ai traité celles des deux sources Cachat et Bonnevie; elles n'ont été en contact qu'avec des tuyaux en étain pur.

Les dosages, effectués chacun sur 40 litres ont donné les résultats suivants :

Source Cachat	0 mg. 002.9 par litre.
Source Bonnevie	0 mg. 002.6 —

SAINT-CHRISTAU.

Les eaux de cette station, faiblement sulfatées, calciques et ferrugineuses, renfermeraient, d'après les analyses de FILHOL [32, 33], de WILLM [60] et de FRENKEL [38], des teneurs exceptionnelles en cuivre, qui les ont fait classer comme *eaux sulfatées calciques et ferro-cuivreuses* [69].

FILHOL indique pour la source des Arceaux la dose de 0 mg. 34 de sulfate de cuivre anhydre par litre, soit sensiblement 0 mg. 1 de cuivre. WILLM évalue la concentration de la même source à 0 mg. 3 de carbonate de cuivre.

La plus riche en cuivre des sources de Saint-Christau serait celle du Prieuré qui, d'après l'analyse de Frenkel, en contiendrait 0 mg. 18 par litre.

Dans la source du Pêcheur, qui est sulfurée calcique, le cuivre n'est pas signalé par ces auteurs.

Les résultats obtenus par BARDET, dans l'étude spectrographique

du résidu de la source des Arceaux, infirment les analyses antérieures. Les raies du plomb ont seules été constatées.

J'ai traité, en vue de la recherche et du dosage du cuivre, l'eau des deux sources des Arceaux et du Pêcheur. Le cuivre a été trouvé dans les deux à des concentrations du même ordre que dans l'ensemble des eaux déjà examinées :

Source des Arceaux	0 mg. 003.2	par litre.
Source du Pêcheur	0 mg. 002.9	—

LES ABATILLES.

L'eau de la source Sainte-Anne, des Abatilles, près d'Arcachon, jaillit spontanément à l'extrémité d'un sondage en acier qui atteint la nappe phréatique à 463 mètres de profondeur; elle se déverse dans un bassin en ciment.

Un dosage a été effectué sur 145 litres d'eau prélevée directement à ce bassin. Il a donné comme résultat 0 mg. 001.4 de cuivre par litre.

Eaux ferrugineuses.

De nombreuses sources ferrugineuses émanent des landes des environs de Bordeaux; elles sont en relation avec l'*alios*, particulier au sous-sol du sable de la région landaise.

Les quantités de cuivre que j'ai isolées et dosées dans deux de ces eaux, prises à l'émergence des sources de Saucats et de Gazinet, sont les suivantes :

Saucats	0 mg. 004.3	par litre.
Gazinet	0 mg. 004.8	—

CHAPITRE III

CONCLUSIONS ET CONSIDERATIONS GENERALES

Les résultats de ces recherches imposent une première constatation :

Toutes les eaux minérales qui en ont été l'objet renferment du cuivre. Sa présence est donc indépendante des formations géologiques aux dépens desquelles elles se minéralisent.

D'autre part, toutes les eaux douces que j'ai traitées en contiennent également, qu'il s'agisse d'eaux superficielles ou d'eaux profondes, et quelle qu'en soit l'origine [57].

Il y a donc lieu de compter le cuivre au nombre des éléments chimiques qui entrent dans la minéralisation de toutes les eaux naturelles.

Les doses de ce métal que l'on y trouve naturellement dissoutes sont généralement de quelques millièmes de milligramme par litre, exception faite des eaux qui ont rencontré sur leur parcours des affleurements cuprifères; par exemple, la présence de chalcoppyrite, signalée par FROSSARD [39] au pic d'Arbizon, explique la teneur élevée en cuivre (0 mg. 0465 par litre) que j'ai trouvée dans l'eau des sources de l'Adour, prélevée à l'une des branches du torrent qui vient du pied de ce massif.

La concentration la plus élevée que j'aie constaté dans les eaux potables est de 0 mg. 0034 par litre, et leur richesse moyenne calculée d'après les résultats obtenus, de 0 mg. 0022. Il n'est pas tenu compte des sources exposées à emprunter des doses anormales de cuivre à des filons métalliques, ou à en recevoir par voie d'infiltration, comme c'est le cas, pour celles qui circulent dans les régions où le traitement anticryptogamique de la Vigne est pratiqué.

On observe de plus grands écarts entre les chiffres qui concernent les eaux minérales. Beaucoup ne renferment, comme les eaux douces, que 1 à 3 millièmes de milligramme de cuivre par litre; dans d'autres, ce métal se trouve à des concentrations plus élevées, atteignant même le centième de milligramme.

Dans le tableau récapitulatif suivant sont rassemblés les résultats de mes déterminations relatives aux eaux minérales :

EAUX BICARBONATÉES DU PLATEAU CENTRAL.

Stations.	Sources.	Cuivre en mg. par litre.
<i>Vichy</i>	Chomel	0,004 9
<i>Néris-les-Bains</i>		0,003.0
<i>Châtel-Guyon</i>	Suzanne	0,008 0
—	Saint-Goust	0,003.2
<i>Royat</i>	Eugénie	0,004.8
—	César	0,003.6
—	Saint-Victor	0,004.3
<i>La Bourboule</i>	Fenestre I	0,007.2
—	Fenestre II	0,004.7
<i>Saint-Nectaire</i>	Saint-Cézaire	0,002.7
—	Rouge	0,002.0
<i>Lamalou-le-Bas</i>		0,002.9

EAUX SULFURÉES DES PYRÉNÉES.

<i>Luchon</i>	Molinéry	0,003.9
.....	Lepape	0,003.4
—	<i>ferrugineuse.</i>	0,008.0
<i>Cauterets</i>	Pauze	0,001.2
—	Le Pré	0,001.0
<i>Barèges</i>	Entréo	0,002.6
<i>Labassère</i>		0,002.9
<i>Eaux-Bonnes</i>	Source-Vieille	0,003.8
<i>Eaux-Chaudes</i>	L'Esquirette	0,028.5 (2)
—	Le Clot	0,023.4 (3)

EAU CHLORURÉE SODIQUE.

<i>Salies-de-Béarn</i>	Bayaa.	0,004.8
------------------------------	-------------	---------

EAUX SULFATÉES CALCIQUES.

<i>Bagnères-de-Bigorre</i> ..	Salut	0,006.8
— ..	Salies	0,006.2
— ..	Lasserre	0,008.1
<i>Capvern</i>	Hount-Caoute	0,007.4
.....	Bouridé	0,007.0
<i>Vittel</i>	Grande-Source	0,004.3
.....	Hépar	0,009.4
<i>Contreréville</i>	Pavillon	0,009.2

EAUX CHLORO-SULFATÉES.

Stations.	Sources.	Cuivre en mg. par litre.
<i>Dax</i>	Grand Geyser	0,004.2
<i>Préchacq</i>	Le Parc	0,006.8

EAUX SULFURÉES CALCIFIQUES ACCIDENTELLES.

<i>Eugénie-les-Bains</i>	Grand Hôtel	0,004.2
—	Le Bois	0,004.0

EAU SULFURÉE SODIQUE.

<i>Plombières</i>	Source n° 5	0,001.8
-------------------------	-------------------	---------

EAUX FAIBLEMENT MINÉRALISÉES.

<i>Evian</i>	Cachat	0,002.9
—	Bonnevie	0,002.6
<i>Saint-Christau</i>	Arceaux	0,003.2
—	Pêcheur	0,002.9
<i>Les Abatilles</i>	Sainte-Anne	0,001.1

EAUX FERRUGINEUSES.

<i>Saucats</i>		0,004.3
<i>Gazine</i>		0,004.8

Plusieurs constatations se dégagent, au point de vue de l'hydro-géologie, si, au lieu de se borner à comparer les concentrations en cuivre des différentes sources, on envisage les types de gisement et de composition auxquels celles-ci appartiennent.

1° *Les eaux bicarbonatées du Massif Central ont en général des teneurs en cuivre relativement élevées*; dans certaines (Châtel-Guyon, La Bourboule), la dissolution du métal paraît avoir été particulièrement favorisée par les manifestations volcaniques qui leur ont donné naissance. Il en est, au contraire, dont la concentration en cuivre ne dépasse pas celles que l'on rencontre ordinairement dans les simples eaux potables.

Or, le cuivre a été rangé par A. GAUTIER [51, 52] parmi les

éléments dont la présence est caractéristique des sources d'origine éruptive et les différencie des eaux d'infiltration, c'est-à-dire d'origine superficielle ou météorique.

On voit, au contraire, que les doses de cuivre enlevées aux terrains sédimentaires par les eaux superficielles, en particulier les eaux potables, et celles dont se chargent des eaux produites dans les profondeurs de l'écorce terrestre, paraissent être du même ordre de grandeur. Lorsqu'on trouve dans ces dernières une concentration plus élevée, comme à Châtel-Guyon ou à La Bourboule, il est vraisemblable que l'eau, déjà minéralisée à son origine, s'est surchargée d'un excès de cuivre aux dépens des roches le long desquelles elle a dû s'acheminer pour atteindre son lieu d'émergence.

C'est d'ailleurs ainsi qu'ALOY et RODIER [1] ont expliqué la richesse exceptionnelle des eaux de La Bourboule en arsenic; elle tiendrait à la présence de filons de mispickel sur la paroi du chenal par lequel ces eaux arrivent à la surface du sol.

2° *Les eaux sulfurées sodiques se rangent parmi les eaux minérales les moins concentrées en cuivre;* par leur teneur moyenne en cet élément, elles se rapprochent des eaux douces.

On s'accorde d'ailleurs à leur attribuer, comme à ces dernières, une origine superficielle; seule, la présence des sulfures et des silicates alcalins qui caractérisent essentiellement leur minéralisation remonte à des phénomènes éruptifs anciens. Ces principes restés en réserve dans les roches des massifs montagneux au pied desquels émergent les sources sulfurées, n'entrent en dissolution qu'à la suite d'un lessivage profond de ces roches par des eaux d'infiltration. Quant au cuivre et aux métaux lourds également contenus dans ces sources, ils ne peuvent provenir que des sulfures (pyrites et chalcopryrite, blende, galène) qui se sont déposés à l'origine et inscrustent les fissures dans lesquelles l'eau circule; leur dissolution s'y fait à la faveur du sulfure alcalin avec lequel ils se combinent sous forme de sulfosels [11].

3° On trouve des concentrations en cuivre plus élevées, si des sources sulfurées issues des anciennes roches éruptives des Pyrénées, on passe à celles qui prennent naissance dans les terrains triasiques extérieurs à la chaîne pyrénéenne.

Elles résultent de la pénétration dans le sol des eaux superficielles, qui se minéralisent aux dépens de dépôts salins laissés par l'évaporation des anciennes mers tertiaires. Or, le cuivre est présent dans les eaux marines et on ne peut douter qu'il ait une autre origine, dans les eaux considérées.

DIEULAFAIT a, en effet, caractérisé le cuivre dans les eaux-mères des marais-salants [29] et dans divers échantillons de fonds océaniques [30]. GARRIGOU l'a également reconnu dans les eaux de l'Océan Atlantique et de la Méditerranée [48]. Un dosage que j'ai effectué sur l'eau de mer prélevée au large du bassin d'Arcachon m'a donné 0 mg. 0046 de cuivre par litre [57]. Dans les eaux de la masse océanique, la concentration est probablement plus élevée; DIEULAFAIT a reconnu que dans les eaux d'estuaires ou dans celles qui sont isolées des océans, catégorie dans laquelle rentre celle du bassin d'Arcachon, il se produit, par suite d'une évaporation plus intense, une décomposition incessante des matières organiques entraînant un appauvrissement en cuivre et en zinc qui se déposent sous forme de boue [29].

L'existence du cuivre dans les eaux marines implique sa présence dans tous les dépôts triasiques. DIEULAFAIT l'a caractérisé, en effet, dans les gisements salifères d'où émanent les sources chlorurées sodiques, ainsi que dans les dépôts gypseux du trias où se forment les sources sulfatées calciques et magnésiennes. Comme conséquence, le cuivre est dissous dans toutes ces eaux à des concentrations relativement élevées [29].

a) Ainsi, on le constate pour l'eau de Salies-de-Béarn, prise comme type des *eaux chlorurées sodiques*, et dans laquelle j'ai trouvé une dose de cuivre nettement supérieure à celle que renferment la plupart des eaux d'infiltration.

b) Les concentrations les plus élevées se rencontrent dans les *eaux sulfatées calciques* qui prennent leur minéralisation à des marnes gypseuses. Leur concentration moyenne en cuivre atteint 0 mg. 0073 par litre.

c) Les *eaux chloro-sulfatées* de Dax et de Préchacq prennent également leur origine dans des terrains triasiques formés par des dépôts marins; elles sont engendrées par voie d'infiltration à partir de la nappe superficielle.

Il en est de même des *eaux sulfurées calciques* d'Eugénie-les-

Bains, appartenant comme les précédentes au groupe hydrominéral de la Chalosse. Ce sont des eaux primitivement gypseuses. Le sulfure de calcium, élément caractéristique de leur minéralisation, résulte de l'action réductrice exercée par la matière organique sur le sulfate de calcium des terrains dont elles émanent.

Ces eaux, comme toutes celles qui se constituent à partir de formations triasiques possèdent une teneur élevée en cuivre. La concentration moyenne, calculée à partir des résultats que j'ai obtenus atteint, en effet, 0 mg. 0049 par litre.

4° Les *eaux sulfatées sodiques* faiblement minéralisées de Plombières émergent comme les eaux sulfurées sodiques des Pyrénées de roches cristallines anciennes. On a admis qu'elles présentaient avec elles une communauté d'origine se traduisant notamment par une teneur élevée en silicate de sodium : ce seraient des eaux sulfurées sodiques, devenues sulfatées par oxydation.

On constate que *par leur faible teneur en cuivre, elles se rapprochent des eaux sulfurées sodiques.*

5° Les *eaux faiblement minéralisées*, telles que celles de Saint-Christau, d'Evian, des Abatilles, *peu différentes par leur composition, de la plupart des eaux potables, ne renferment comme celles-ci que des doses de cuivre peu élevées.*

6° Parmi les *eaux ferrugineuses*, il faut mettre à part *celles qui sont en relation avec l'oxydation des pyrites*; c'est le cas le plus général dans les Pyrénées. *Elles peuvent dans ce cas, renfermer du cuivre à une concentration assez élevée.* Un exemple en est fourni par l'analyse d'une source ferrugineuse de Luchon.

Celles qui émergent des sables ferrières du plateau landais, en particulier, celles de Saucats et de Gazinet, proviennent, comme un très grand nombre de sources ferrugineuses, de la dissolution de carbonate de fer par l'acide carbonique contenu dans les eaux superficielles.

Moins riches en cuivre que les précédentes, elles semblent cependant en renfermer des doses relativement élevées. Ce fait tient à la dissémination de quantités appréciables de cuivre dans les dépôts ferrugineux aux dépens desquels ces eaux se minéralisent.

*
* *

Ces diverses conclusions marquent un désaccord entre les faits dont elles se dégagent et la théorie d'A. GAUTIER, qui reconnaît comme caractères différentiels des eaux d'origine ignée et des eaux d'origine superficielle, la présence ou l'absence des éléments contenus dans les émanations volcaniques et qui proviennent des grandes profondeurs : fluor, bore, arsenic, phosphore, brome, iode, soufre à l'état de sulfure sodique, gaz carbonique et carbonate acide de sodium, silice et silicate de sodium, fer, *cuivre*, etc., hydrogène, ammoniacque et azote libre, gaz rares.

Pour l'un de ces éléments, le fluor, A. GAUTIER et CLAUSMANN [53], puis CARLES [17] ont bien observé, en effet, que les eaux bicarbonatées sodiques en renferment des doses élevées par rapport aux eaux potables; les eaux sulfurées sodiques se rapprochent de ces dernières; ce sont, d'ailleurs, comme elles, des eaux d'infiltration. Ce sont les moins riches en fluor des eaux minérales.

De même, CHELLE [25] a trouvé que les bromures sont à une concentration plus élevée dans les eaux bicarbonatées sodiques que dans les eaux sulfurées et sulfatées calciques.

Les recherches de LÉONARDON [66] sur la présence de l'arsenic dans les eaux minérales conduisent également à mettre au premier rang, au point de vue de leur teneur en cet élément, la plupart des eaux du massif central.

On peut en dire autant pour le manganèse. JADIN et ASTRUC [3, 61] l'ont trouvé dans les eaux bicarbonatées sodiques en proportions beaucoup plus élevées que dans la plupart des autres eaux minérales. Les eaux sulfurées, notamment, n'en contiennent que des doses infimes, ne dépassant pas celles qu'on rencontre dans les eaux potables. Ils ont constaté, en outre, que la richesse en manganèse augmente dans les eaux chargées d'éléments triasiques. Ce fait est à rapprocher de la richesse en *cuivre* des eaux en relation avec les mêmes formations géologiques.

Pour le *cuivre*, la loi énoncée par A. GAUTIER paraît au contraire en défaut, puisque des eaux dont l'origine éruptive est attestée par une minéralisation abondante en gaz carbonique et en

carbonate acide de sodium, n'en renferment pas plus que les eaux douces; par contre, celles où l'on en rencontre le plus proviennent du lessivage de dépôts sédimentaires par des eaux d'infiltration.

La présence du cuivre dans toutes les eaux superficielles, minérales ou non, à des concentrations qui souvent dépassent celles des eaux d'origine ignée, s'explique par l'extrême dissémination de ce métal.

Elle dépend de la grande solubilité de son sulfate, qui apparaît avec ceux des métaux lourds, dans l'oxydation des pyrites, concentrées sous forme de filons à la périphérie des roches. Il passe dans les eaux superficielles et de là, dans la mer. En amenant à la surface des masses considérables de sulfures métalliques, les manifestations éruptives anciennes ont favorisé l'oxydation et la mobilisation du cuivre, entraînant sa descente vers les mers. On le retrouve dans les dépôts triasiques qui résultent de leur évaporation; il y est disséminé sous une forme plus soluble que les filons des roches.

Par leur propriété d'assimiler et de concentrer dans leurs tissus, le cuivre des eaux naturelles, les êtres vivants contribuent à sa dispersion; de là, sa présence dans tous les terrains sédimentaires auxquels le reprennent les eaux superficielles.

*
* *

Voyons maintenant les indications qu'il est légitime de tirer, au point de vue de la thérapeutique hydrominérale, de l'ensemble des résultats fournis par ce travail.

Depuis longtemps, il est reconnu que l'activité des eaux minérales ne se réduit pas à une résultante des actions exercées par les sels dominants de leur constitution. Une part importante, souvent même prépondérante, relève d'autres facteurs que Bordeu réunissait en un « esprit subtil » et dont les « forces organiques » auxquelles croyait Landouzy seraient l'expression thérapeutique. Au nombre de ces facteurs on s'accorde généralement à compter les éléments minéraux contenus à doses minimes dans les eaux minérales, leur attribuant un rôle essentiel, en rapport avec leurs propriétés pharmacodynamiques et catalytiques.

En ce qui concerne le cuivre, on est obligé de reconnaître que

la dilution extrême à laquelle il se trouve dans ces eaux ne permet d'attendre qu'une manifestation considérablement atténuée, autant dire négligeable, de ses propriétés spécifiques. Il est vrai qu'en égard à cette objection, valable pour tous les éléments que l'analyse ne décèle qu'à l'état de traces dans les eaux minérales, on a supposé réalisées certaines conditions dont la conséquence serait d'en exalter l'activité : état colloïdal, combinaison sous forme de molécules organiques, dynamisme particulier qui tiendrait à leur origine profonde, etc. Mais on ne peut voir là que des explications plus ou moins mystérieuses auxquelles les données physico-chimiques n'ont pas apporté de confirmation.

D'autre part, il faut observer que par leur teneur en cuivre, les eaux minérales se différencient trop peu des simples eaux potables pour qu'il y ait lieu de reconnaître dans les unes un rôle physiologique à cet élément, tandis que dans les autres il resterait indifférent.

Il paraît donc illusoire de considérer le cuivre parmi les éléments qui, par leurs propriétés pharmacodynamiques participent aux vertus curatives des eaux minérales.

La seule action compatible avec sa concentration, et qu'il soit, par conséquent, permis de lui attribuer est liée à son pouvoir catalytique. A ce point de vue, on ne peut le séparer d'autres métaux tels que le manganèse, le fer, présents comme lui dans les eaux minérales et en plus grande quantité. Concurrément avec eux, il contribue sans doute à favoriser dans l'organisme l'accomplissement de phénomènes oxydasiques dont l'importance physiologique ne peut être contestée.

VU, BON A IMPRIMER :

Vu : *Le Doyen,*
C. SIGALAS.

Le Président,
M. CREYX.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 29 avril 1933,
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHIER.

BIBLIOGRAPHIE

1. ALOY (J.) et RODIER (E.). — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 2, p. 4 (1924).
2. ASSIER (A. D'). — *Revue scientifique*, 2^e sér., t. 11, p. 515 (1876).
3. ASTRUC (A.). — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 2, p. 73 (1924).
4. BARDET (J.). — Thèse de doctorat d'université, Paris (1914).
5. BEAUMONT (Elie DE). — *Bull. Soc. géol. de France*, 2^e sér., t. 4 (1846-1847).
6. BÉCHAMP (A.). — *Journ. pharm. et chimie*, 3^e sér., t. 38, p. 193 (1860).
7. — *Journ. pharm. et chimie*, 4^e sér., t. 3, p. 444 (1866).
8. — *Journ. pharm. et chimie*, 4^e sér., t. 3, p. 448 (1866).
9. — *Journ. pharm. et chimie*, 4^e sér., t. 29, p. 39 (1879).
10. BERTRAND (G.). — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 177, p. 997 (1923), et *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 33, p. 41 (1924).
11. BERTRAND (L.). — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 3, p. 29 (1925).
12. BERZELIUS. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 9, p. 164 (1839).
13. CALASSOU (Mlle). — Thèse de doctorat d'université (pharmacie), Toulouse, 1928.
14. CARLES (P.). — *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 327 et 363 (1900), et *Bull. Acad. de méd.*, 3^e sér., t. 43, p. 30 (1901).
15. — *Bull. Acad. de méd.*, 3^e sér., t. 47, p. 144 (1902).
16. — *Gazette des eaux*, t. 46, p. 307 (1903).
17. — *Revue chim. appl.*, t. 4, p. 181 (1919).
18. CARPENTIER (G.). — *Union pharm.*, p. 321 (1925).
19. CARPENTIER (G.) et SIGNORET (G.). — *Union pharm.*, p. 63 (1926).
20. CARPENTIER (G.). — *Union pharm.*, p. 98 (1926).
21. — *Union pharm.*, p. 33 (1927).
22. — *Union pharm.*, p. 321 (1928).
23. — *Union pharm.*, p. 385 (1928).
24. CHATIN. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 23, p. 931 (1846).
25. CHELLE (L.). — *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 49 (1913).
26. CHEVALLIER (A.) et GOBLEY (Th.). — *Bull. Acad. de méd.*, t. 3, p. 864 (1848).
27. CHEVALLIER (A.) et SCHAEUFÈLE. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 23, p. 750 (1847).
28. *Deutsches Bäderbuch*, Leipzig (1907).
29. DIEULAFAIT. — *Ann. de chim. et phys.*, 5^e sér., t. 18, p. 349 (1879).
30. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 101, p. 1297 (1883).
31. FILHOL (E.). — *Journ. pharm. et chimie*, 3^e sér., t. 13, p. 43 (1848).
32. — *Mém. Acad. sciences, inscr. et belles-lettres de Toulouse*, 6^e sér., t. 1, p. 96 (1863).

33. — *Analyse des eaux de Saint-Christau-de-Lurbe*, Paris (1863).
34. — *Mém. Acad. sciences, inscr. et belles-lettres de Toulouse*, 8^e sér., t. 3, p. 191 (1883).
35. — *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, Toulouse (1888).
36. FILHOL (E.) et PINAUD (A.). — *Mém. Acad. sciences, inscr. et belles-lettres de Toulouse*, 3^e sér., t. 4, p. 73 (1848).
37. FLANDIN (M.). — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 23, p. 634 (1846).
38. FRENKEL. — *Ann. hydr. et clim. méd.*, t. 3, p. 564 (1898).
39. FROSSARD. — *Bull. Soc. fr. minér.*, t. 10, p. 343 (1887).
40. GARRIGOU (F.). — *Comptes rendus Congrès Ass. fr. av. des Sc.*, p. 326 (1870).
41. — *Journal des Eaux-Bonnes*, cité par J. Lefort, *Bull. Acad. de méd.*, 2^e sér., t. 5, p. 4153 (1876).
42. — *Etude géologique et chimique des sources de Capvern* (1876).
43. — *Ann. Soc. hydr. méd. de Paris*, t. 24, p. 217, 448 (1878-1879).
44. — *Etude chimique de la station de Cambo*, Bayonne (1878).
45. — *La station thermale de Luchon*, Toulouse (1878).
46. — *Bull. Soc. hist. nat. de Toulouse*, t. 45, p. 16 (1881).
47. — *Richesses thermales et avenir de Dax*, Dax (1883).
48. — *Gazette des eaux*, t. 46, p. 403 (1903).
49. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 161, p. 444 (1915).
50. GARRIGOU (F.) et DUHOURCAU. — *Cauterets, Source du Rocher et Etablissement des Néothermes*, Paris (1882).
51. GAUTIER (A.). — *Bull. Acad. de méd.*, 3^e sér., t. 55, p. 337 (1906).
52. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 450, p. 436 (1910).
53. GAUTIER (A.) et CLAUSMANN (P.). — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 458, p. 4389 et 4631 (1914).
54. GOLSE (J.). — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 493, p. 1016 (1931).
55. — *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 247 (1931).
56. GOLSE (J.). — *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 270 (1931).
57. — Thèse de doctorat ès sciences physiques, Bordeaux (1933).
58. GÜNTZ (A.-A.). — *Ann. de chimie*, t. 4, p. 53 (1925).
59. HOFMANN (Fr.). — Cité par Durand-Fardel, Le Bret et Lefort, *Dictionnaire général des eaux minérales*, Paris (1860).
60. JACQUOT (E.) et WILLM. — *Les eaux minérales de la France*, Paris (1894).
61. JADIN (F.) et ASTRUC (A.). — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 457, p. 338 (1913), et t. 458, p. 903 (1914).
62. KLATT et LENARD. — *Ann. der Physik.*, t. 45, p. 227 (1904).
63. LAUBY (A.) et GARRIGOU (F.). — *La source thermo-minérale de La Chal-dette (Lozère)*, Mende (1910).
64. LAUNAY (L. DE). — *Recherche, captage et aménagement des sources thermo-minérales*, Paris (1899).
65. — *Gites minéraux et métallifères*, t. 1, Paris (1913).

66. LÉONARDON (M.). — Thèse de doctorat d'université (pharmacie), Paris (1923).
67. MAQUENNE (L.) et DEMOUSSY (E.). — *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 27, p. 266 (1920).
68. MASSOL (G.). — *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 5, p. 404 (1909).
69. MINISTÈRE DES TRAVAUX PUBLICS. — *Tableau par départements des sources minérales exploitées ou autorisées* (1899).
70. MOITESSIER (A.). — *Montpellier médical*, 1865, cité par Dechambre, *Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales*.
71. MONTEQUI DIAZ DE PLAZA. — *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 76 (1923).
72. MOUREU (Ch.). — *Journ. de chimie phys.*, t. 41, p. 63 (1913).
73. MOUREU (Ch.), LÉPAPE (A.), URBAIN (G.), BARDET (J.) et URBAIN (P.). — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 3 (1925).
74. — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 5 (1927).
75. — *Ann. Inst. hydr. et clim.*, t. 8 (1930).
76. ROBINE (R.) et DEJUSSIEU (M.). — *Comptes rendus Soc. biol.*, t. 97, p. 313 (1927-II).
77. SPACU (G.). — *Bull. Soc. sciences de Cluj*, t. 4, p. 284, 296, 352 (1922), et *Zeit. anal. Ch.*, t. 78, p. 241 (1929).
78. SPACU (G.) et DICK (J.). — *Zeit. anal. Ch.*, t. 74, p. 185 (1927), et *Zeit. anal. Ch.*, t. 78, p. 241 (1929).
79. TABOURY (F.). — *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 5, p. 865 (1909).
80. WALCHNER. — *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 23, p. 612 (1846).

